

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES



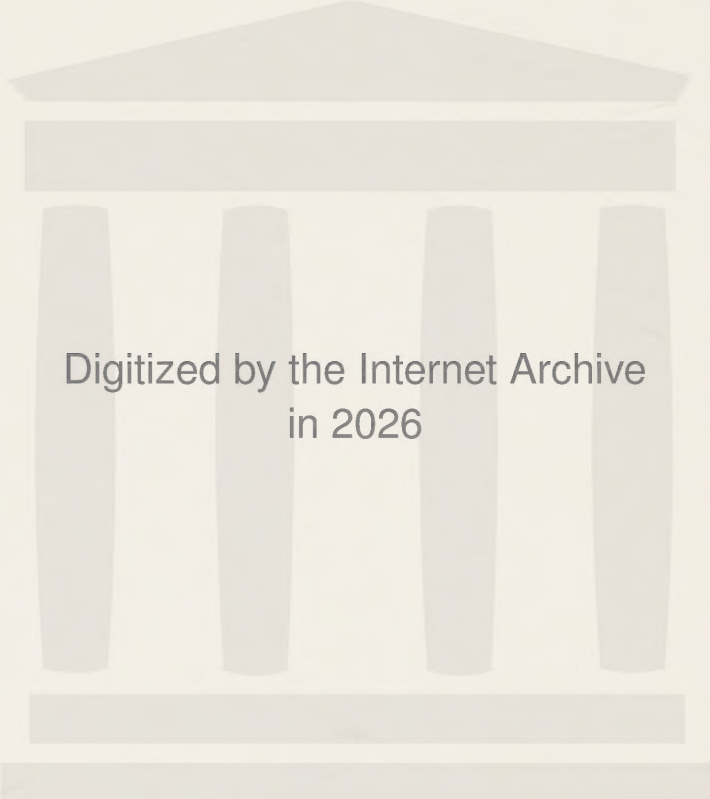
ADSORPTION STATIQUE ET DYNAMIQUE DE VAPEURS
ET DE GAZ PAR DES CHARBONS MICROPOREUX DE
MOYENNE ET FORTE ACTIVATION

THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

ANDRÉ PERRET
INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

JUILLET 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555017_0012

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES



ADSORPTION STATIQUE ET DYNAMIQUE DE VAPEURS
ET DE GAZ PAR DES CHARBONS MICROPOREUX DE
MOYENNE ET FORTE ACTIVATION

THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

ANDRÉ PERRET
INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

JUILLET 1977

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Adsorption statique et dynamique de vapeurs
et de gaz par des charbons microporeux de
moyenne et forte activation

de Monsieur André Perret

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs F. Stoeckli, W. Form, K.S.W. Sing
(Uxbridge) et R. Giovanoli (Berne)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 1er août 1977



Le doyen :

P. Huguenin

P. Huguenin

TABLE DES MATIERES

	Page
Table des matières - liste des symboles	
Avant-propos	1
Introduction - résumé	3

PARTIE THEORIQUE

1.1. Généralités sur l'adsorption physique	7
1.2. La chaleur d'adsorption isostérique Q^{st}	12
1.3. Isothermes d'adsorption; leur classification	13
1.4. Adsorption mobile et immobile	17
1.5. Adsorption physique dans les solides poreux en général	20
1.6. Adsorption par les solides microporeux; aspect énergétique	23
1.7. Evaluation de la microporosité	28
1.8. Technique de la préadsorption	30
1.9. Théorie de l'adsorption dans les micropores	31
1.10. Généralisation de l'équation D-R; équation D-R-S	39
1.11. Adsorption binaire	46
1.12. Adsorption dynamique; chromatographie	51

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Traitement préalable des charbons	65
2.2. Produits utilisés	65
2.3. Adsorption statique; appareillage	66
2.4. Description d'une mesure typique	69

	Page
2.5. Adsorption dynamique; appareillage	71
2.6. Principe de mesure des chaleurs d'adsorption	71
2.7. Mesure d'une isotherme, méthode de CREMER	72
2.8. Analyse frontale; appareillage	73
2.9. Principe de mesure pour la cinétique d'adsorption	75

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction	79
3.2. Caractérisation des charbons par l'adsorption statique et la microscopie à haute résolution	80
3.3. Isothermes d'adsorption du TMP et du DMMP	94
3.4. Adsorption de mélanges binaires	95
3.5. Adsorption dynamique; potentiels d'adsorption	102
3.6. Isothermes GSC	111
3.7. Analyse frontale	116

CONCLUSIONS	149
-------------	-----

ANNEXES

Annexe 1	155
Annexe 2	157
Bibliographie	160

LISTE DES SYMBOLES

$\Phi(r)$	potentiel de paire
r	distance entre les centres de deux atomes
ϵ	1) potentiel minimum de $\Phi(r)$ 2) égal à $-RT \log (p_0/p)$ 3) degré de remplissage d'un volume par un solide
r_0	distance entre deux centres d'atomes correspondant au potentiel ϵ
$\Phi(Z)$	potentiel d'adsorption
Z	distance perpendiculaire à la surface entre le centre d'une molécule adsorbée et une surface plane (Z_0 correspond à Φ_0 minimum)
$\Phi_1(Z)$	potentiel d'adsorption pour une surface plane semi-infinie
$\Phi_2(Z)$	potentiel d'adsorption entre deux parois planes distantes de L
L	largeur des micropores
Φ_{0A}	potentiel d'adsorption pour un charbon activé
Φ_{0G}	potentiel d'adsorption pour un carbone graphitisé non poreux
Q^{st}	chaleur d'adsorption isostérique
Q_0^{st}	chaleur d'adsorption à recouvrement nul
ΔE_{cin}	pertes dans les degrés de liberté de transition et rotation
E_{lat}	énergie d'interaction latérale entre les molécules adsorbées
E_v	énergie de vibration à la surface
p/p_0	pression relative
N_a	nombre de moles adsorbées par gramme de solide
N_{am}	capacité de la monocouche statistique
θ	taux de recouvrement
S_m	surface par gramme de solide
A_m	surface spécifique d'une molécule adsorbée

p_d	pression d'équilibre de la branche de désorption lors de l'hystérésis
γ	tension superficielle
r_k	rayon des pores de Kelvin
θ	angle de mouillage du ménisque contre les parois du pore
$t(p_d)$	t-plot de DE BOER
r_p	rayon effectif du pore
W	1) volume des micropores à (p,T) 2) quantité de solide utilisé dans l'analyse frontale
W_0	volume total des micropores
β	coefficient d'affinité
B	constante structurale
$\bar{R}_g$	rayon de gyration moyen selon GUINIER
t_R	temps de rétention
t'_R	temps de rétention corrigée
V_{RN}	volume de rétention net
j	facteur de MARTIN
T_c	température de la colonne
$T_d = T_s$	température du débitmètre
A	surface du solide
k_H	constante de HENRY
U_0	vitesse linéaire du gaz porteur
f	débit du gaz à la sortie de la colonne
t_b	temps nécessaire à l'apparition d'une concentration $C=C_x$ à la sortie de la colonne
W_e	capacité de saturation selon JONAS
$W_{m \text{ pesé}}$	capacité de saturation déterminée par pesée

W_m intégré	capacité de saturation déterminée par intégration
W_c	masse d'adsorbant critique
C_o	concentration à l'entrée de la colonne
ρ_b	densité apparente
ϵ	degré de remplissage d'un volume par un adsorbant
k_v	constante du premier ordre de l'équation de JONAS
T_{ev}	température de l'évaporateur
T_{cd}	température du condenseur

AVANT-PROPOS

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de chimie physique de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Professeur H.F. Stoeckli à qui j'adresse mes plus vifs remerciements pour les conseils prodigués tout au long de ces années et de l'enthousiasme avec lequel il mène ses recherches sur le charbon.

Je tiens à remercier aussi Madame H. Stoeckli-Evans pour son dévouement dans l'élaboration des programmes d'ordinateur.

Je voudrais exprimer mes remerciements à Monsieur le Docteur U. Huber avec qui nous avons pu avoir de nombreuses discussions fructueuses et qui nous a apporté son appui pour l'élaboration des techniques d'analyse frontale.

J'exprime toute ma gratitude aux Professeurs K.S.W. Sing et R. Giovanoli d'avoir bien voulu examiner ce travail et de nous avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je remercie également le Professeur W. Form qui a bien voulu accepter de faire partie du jury mais qui a aussi mis à notre disposition le microscope électronique et l'infrastructure nécessaire à la bonne utilisation de cet appareil. En particulier, mes remerciements vont à Monsieur R. Wenger pour ses conseils pratiques et pour le temps qu'il a consacré à notre formation au microscope.

J'adresse aussi mes remerciements au personnel du secrétariat, en particulier à Madame E. Roy pour son irréprochable travail de dactylographie.

J'aimerais remercier également les collègues de la chimie physique en la personne de Messieurs B. Powell, J.P. Houriet et D. Morel qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de ce travail et avec qui j'ai partagé agréablement la fonction d'assistant.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur E. Widmer, souffleur de verre, qui a accepté avec bienveillance d'interminables transformations de nos appareils et qui a su nous conseiller judicieusement dans son domaine.

Enfin, mes remerciements vont aussi à l'Intendance du Bâtiment, représentée par Messieurs R. Klein, F. Gummy et A. Scherrer, pour leur aide et la bonne volonté à supporter nos fréquents dérangements.

INTRODUCTION - RESUME

Le présent travail est consacré à l'étude de l'adsorption statique et dynamique de divers gaz par des charbons de moyenne et forte activation.

Il s'agit d'une part de caractériser ces solides et de mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure microporeuse et les propriétés adsorptives, dans le but de mieux saisir les bases et les limites éventuelles de la théorie classique de DUBININ.

D'autre part, nous nous sommes efforcé de transposer certaines propriétés du domaine de l'adsorption statique à celui de l'adsorption dynamique, décrite par diverses théories d'application limitée. L'adsorption en situation dynamique correspond en effet à l'utilisation industrielle des charbons actifs, et il s'agit d'un phénomène dont la description précise laisse encore à désirer (calcul à priori des temps de rupture de systèmes filtrants).

Du point de vue pratique, ce travail fait appel aux techniques gravimétriques (MCBAIN) et volumétriques de l'adsorption à l'interface gaz-solide, ainsi qu'à la chromatographie gaz-solide. Cette dernière méthode présente de nombreuses possibilités, telles que la détermination d'isothermes d'adsorption en situation dynamique (chap.1.12a), le calcul des énergies d'adsorption limitées à partir des volumes de rétention (chap. 1.12), ainsi que la simulation contrôlée de systèmes filtrants (chap. 1.12b).

Du point de vue théorique, le travail se base sur la théorie du remplissage des micropores élaborée par DUBININ et ses collaborateurs de l'école soviétique, ainsi que sur l'étude classique des potentiels d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption dynamique, il est rapidement apparu que les théories actuelles (WHEELER, JONAS, etc), ne présentaient que des possibilités limitées, ce qui impliquait la nécessité d'une nouvelle approche. Nous sommes ainsi parvenu à des hypothèses de travail différentes, bien que basées sur un bilan de masse classique. Dans ce contexte, nous avons pu bénéficier d'un échange de vue et d'informations très utiles avec le Dr. U. HUBER (GRD Labor, Wimmis), auteur d'une méthode de simulation numérique de l'adsorption dynamique.

PARTIE THEORIQUE

1.1. GENERALITES SUR L'ADSORPTION PHYSIQUE

Dans le présent travail, nous nous sommes essentiellement servis des méthodes de l'adsorption gaz-solide pour caractériser les surfaces des charbons actifs et des noirs de carbone graphitisés. Nous nous sommes limités à l'adsorption physique, ne faisant intervenir que des forces du type de Van der Waals, telles qu'on les rencontre dans l'état gazeux et l'état condensé (liquides et solides de type moléculaire).

Dans l'étude des forces, et par conséquent des potentiels intermoléculaires, l'état gazeux joue un rôle important. La faible densité de la matière permet d'étudier directement les potentiels intermoléculaires de paires qui sont la base de l'imperfection des gaz réels [1] (coefficients du viriel) et de leur condensation.

L'interaction de deux particules identiques ou non s'exprime en général par la variation de l'énergie potentielle d'interaction (Fig. 1.1.).

Dans le cas de systèmes simples, on se sert du potentiel de LENNARD-JONES ou potentiel "6-12" [2].

$$\phi(r) = -C/r^6 + B/r^{12} \quad (1.1.)$$

ou encore

$$\phi(r) = \varepsilon[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6] \quad (1.2.)$$

Il s'agit d'une expression à deux paramètres spécifiques (C , B) ou (ϵ , r_0).

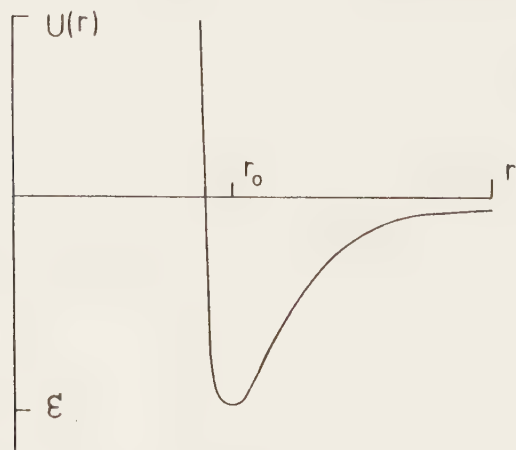


Fig. 1.1. Potentiel intermoléculaire de paire $U(r)$
ou $\phi(r)$ (tiré de [12])

Quelques valeurs typiques du minimum ϵ et de la distance r_0 correspondante sont données dans le tableau 1.1.

T.1.1. Potentiels minimum ϵ et r_0 correspondant pour quelques gaz
simples (valeurs expérimentales) [12]

	$\epsilon / k \text{ [K]}$	$r_0 \text{ [Å]}$
Ne	36,3	3,16
Ar	119,3	3,87
Kr	159,0	4,14
Xe	228,0	4,56
CH_4	148,0	4,22

Dans le cas de systèmes mixtes (deux types de particules), les paramètres du potentiel de paire sont donnés par les règles de combinaison [2]

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})^{1/2} \quad (1.3.)$$

$$r_{oAB} = (r_{oAA} + r_{oBB})/2 \quad (1.4.)$$

Il s'agit d'approximations vérifiées avec un certain succès dans le cas des coefficients du viriel $B(T)$ des mélanges gazeux [4], et de mélanges de liquides simples. Pour l'adsorption physique de molécules simples à l'interface gaz-solide, on peut admettre avec une bonne approximation que l'interaction entre une molécule isolée et le solide correspond à la somme des potentiels de paires représentée idéalement dans la fig. 1.2.

Mathématiquement, ce potentiel $\Phi(Z)$ est donné par

$$\Phi(Z) = \sum_j \phi(r_j) \quad (1.5.)$$

Dans certains cas, on peut remplacer la somme discrète par une intégrale, conduisant à l'expression approchée [5]

$$\Phi(Z) = - (\rho\pi/3) (C/2Z^3 - B/15Z^9) \quad (1.6.)$$

où ρ représente la densité atomique (uniforme) dans le solide.

Pour les carbones, il existe également une relation due à CROWELL et STEELE [6] tenant compte de la structure lamellaire de ces solides.

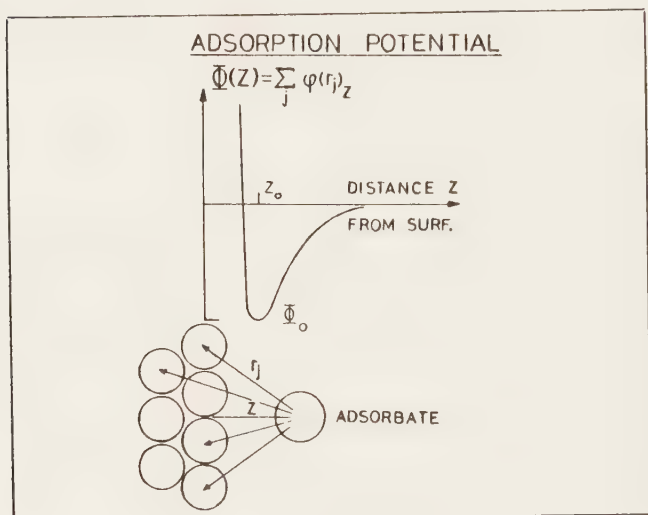


Fig. 1.2. Potentiel d'adsorption idéal $\Phi(Z)$ [12]

Le potentiel $\Phi(Z)$ a une forme semblable à $\phi(r)$, dont il dérive. Le minimum $\Phi_0 = \Phi(Z_0)$ se trouve à une distance

$$Z_0 = 0,765 r_{oAS} \text{ (solide continu eq. 1.6)}$$

ou $Z_0 = 0,885 r_{oAS} \text{ (solide lamellaire [6])}$

Dans le cas des solides dont la surface n'est pas plane, ou de solides

constitués d'atomes différents, le potentiel $\Phi(Z)$ doit être calculé numériquement par l'équation (1.5.). L'intérêt de Φ_0 réside dans la possibilité de son calcul à priori pour des systèmes simples (dont la surface des carbones) et dans sa relation avec d'autres grandeurs thermodynamiques.

Φ_0 est relié à la chaleur d'adsorption isostérique Q^{st} (définie plus loin) par [7]

$$Q^{st} = \Phi_0 - RT + \Delta E_{cin} + E_{lat} + E_v \quad (1.7.)$$

où ΔE_{cin} représente les changements d'énergie de translation, de rotation et de vibration interne de l'adsorbat. E_{lat} est l'énergie d'interaction latérale entre les molécules adsorbées et E_v l'énergie de vibration de l'adsorbat à la surface.

Pour l'adsorption à faible recouvrement et à haute température, EVERETT [8] établit les relations suivantes sur la base d'un raisonnement thermodynamique

$$Q^{st} = \Phi_0 - (1/2)RT \quad \text{(adsorption mobile)} \quad (1.8.)$$

$$Q^{st} = \Phi_0 + (1/2)RT \quad \text{(adsorption localisée)} \quad (1.9.)$$

(Chez cet auteur, les grandeurs sont de signe opposé à la convention adoptée dans ce travail).

1.2. LA CHALEUR D'ADSORPTION ISOSTERIQUE Q^{ST}

Dans le cas d'un équilibre d'adsorption à (T, p, N_a) donnés, on sait que pour l'adsorbat A

$$\mu_A^{(g)}(T, p) = \mu_A^{(a)}(T, p, N_a),$$

et par conséquent

$$d\mu_A^{(g)}(T, p) = d\mu_A^{(a)}(T, p, N_a)$$

Par un raisonnement semblable à celui qui conduit à l'équation classique de CLAUSIUS-CLAPEYRON [9], mais en considérant l'état adsorbé comme état final, on obtient la relation [10]

$$(d \ln p / dT)_{N_a} = - Q^{st} / RT^2 \quad (1.10.)$$

où Q^{st} , une quantité négative en accord avec les observations calorimétriques, est la chaleur d'adsorption isostérique (moles adsorbées N_a fixes).

Il s'agit d'une grandeur de type enthalpique. On rencontre fréquemment dans la littérature la grandeur positive $q^{st} = -Q^{st}$ qui est en fait une chaleur de désorption.

Q^{st} est une fonction du taux de recouvrement $\Theta = N_a/N_{am}$ de la surface. On l'obtient à partir de deux isothermes d'adsorption au minimum. Il est également possible d'obtenir sa valeur limite pour $\Theta \rightarrow 0$, Q_0^{st} , par des méthodes chromatographiques décrites plus loin. L'accord entre les deux types de détermination est en général très satisfaisant.

1.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION; LEUR CLASSIFICATION

La quantité de gaz (adsorbat) déposée sur une surface solide (adsorbant) est une fonction de plusieurs variables,

$$N_a = N_a(T, p, \text{adsorbat, adsorbant} + \text{traitement})$$

Pour un couple adsorbat-adsorbant donné et à une température T fixe, on obtient la fonction

$$N_a = N_a(p)_T$$

qui est appelée une isotherme d'adsorption. Il s'agit de la source essentielle d'informations du type thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

Les isothermes peuvent être classées en différents types caractéristiques. Leur classification originale de BRUNAUER, DEMING, DEMING et TELLER [11] date de 1940 et comprend les cinq types d'isothermes de la fig. 1.3.

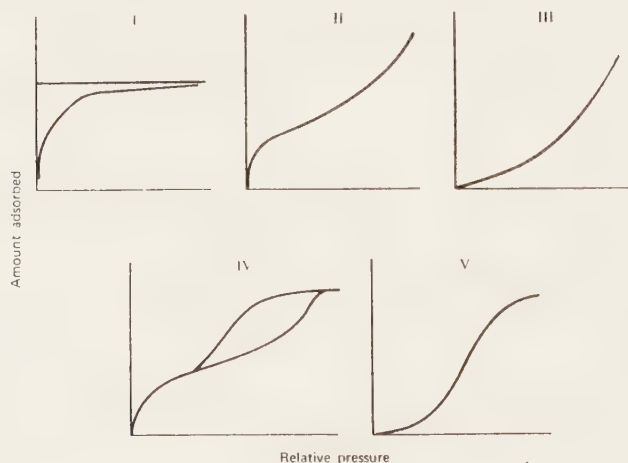


Fig. 1.3. Les cinq types d'isotherme classiques [11]
(tirés de [13]).

Le type I correspond, classiquement, à l'isotherme de LANGMUIR, caractéristique de l'adsorption en monocouche telle qu'on la rencontre en chimisorption. Son équation est

$$N_a = N_{am} \cdot b \cdot p / (1 + bp) \quad (1.11.)$$

et un sens précis peut être donné au paramètre b par le traitement classique ou statistique [12].

L'asymptote horizontale correspond à la monocouche. Par la suite, il est également apparu que le type I, mais avec une forme analytique différente de (1.11.) pouvait également représenter le remplissage de micropores (définition au paragraphe 1.5.). Bien que les mécanismes soient différents, l'équation de LANGMUIR a été comparée à l'équation de DUBININ - RADUSHKEV (1.29.) [13].

Le type II communément appelé type BET est très important pour la détermination des surfaces spécifiques. Dans le domaine de pressions relatives $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$, cette isotherme correspond à la forme analytique dérivée par BRUNAUER, EMMETT et TELLER [14].

$$p/N_a (p_0 - p) = 1/N_{am} \cdot c + (c - 1/N_{am}) \cdot c (p/p_0) \quad (1.12.)$$

N_a est la quantité de gaz adsorbé à (T, p) , N_{am} la quantité correspondant à la capacité de la monocouche statistique et la grandeur c est égale à $\exp [(E_d - \Delta H_{vap})/RT]$ où E_d représente l'énergie de désorption de la première couche. Il faut souligner que le début de l'isotherme type IV se prête aussi au traitement BET.

Le modèle conduisant à (1.12.) suppose une adsorption monoénergétique par

la première couche (E_d) et ignore les variations d'énergie latérale avec le taux de recouvrement. La compensation de ces deux facteurs est sans doute à la base de l'accord entre la théorie et l'expérience sur un domaine de pressions relatives assez grand. Le modèle suppose également que l'adsorption peut être multimoléculaire avant la formation complète de la monocouche, avec une énergie égale à ΔH_{liq} pour les couches supérieures à la première (nombre illimité). Il s'en suit que (1.12.) ne peut s'appliquer à l'adsorption des solides poreux (situations contradictoires). Il existe une variation du modèle BET pour l'adsorption avec un nombre limité n de couches, parfois utilisé pour les solides microporeux [15]

$$\frac{N_a}{N_{am}} = \left[\frac{c(p/p_0)}{(1-p/p_0)} \right] \left[1 - (n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1} \right] \\ / \left[1 + (c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1} \right] \quad (1.13.)$$

L'introduction du troisième paramètre n rend évidemment l'équation plus flexible. Le modèle physique, par contre, n'est qu'une description très simpliste de la situation dans les pores de petites dimensions.

L'isotherme de type II se rencontre fréquemment avec des adsorbats tels que N_2 , Ar à 77 K ou d'autres molécules simples, lorsque l'adsorbant présente une surface essentiellement ouverte. La représentation des données expérimentales, sous la forme d'un graphique de $p/N_a(p_0-p)$ en fonction de

(p/p_0) permet d'obtenir c et la capacité de monocouche N_{am} . On en déduit la valeur de la surface spécifique du solide S_m par la relation

$$S_m = N_{am} \cdot N_{AV} \cdot A_m \quad (1.14.)$$

où N_{AV} est le nombre d'Avogadro et A_m la surface moléculaire de l'adsorbât. On se sert en général du standard primaire donné par l'azote à 77K $A_m(N_2, 77K) = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Les valeurs pour les autres gaz sont tabulées [16] et elles révèlent une certaine inconsistance à la suite de facteurs géométriques variables (épitaxie, nombre de voisins, etc.). On peut également estimer A_m à partir de la densité du liquide [17].

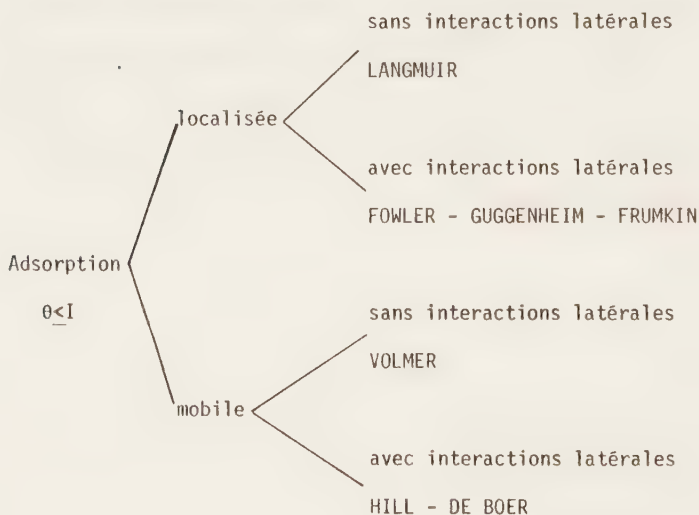
1.4. ADSORPTION MOBILE ET IMMOBILE, CONDENSATION EN 2 DIMENSIONS

Deux approches différentes sont employées pour étudier l'adsorption physique sur des surfaces homogènes.

On part du principe qu'il se forme une phase nouvelle en équilibre avec le gaz à une pression p donnée. Le gaz est présumé parfait tandis que la phase adsorbée est considérée soit comme une adsorption mobile bidimen-

sionnelle d'un gaz de Van der Waals, soit comme une adsorption bidimensionnelle localisée.

Différents modèles plus réalistes que ceux de LANGMUIR et du BET peuvent être établis par la thermodynamique statistique [18][19].



les équations des isothermes sont les suivantes:

$$K_p = \theta / (1 - \theta) \quad \text{LANGMUIR}$$

$$K_p = \theta / (1 - \theta) \exp \theta / (1 - \theta) \quad \text{VOLMER}$$

$$K_p = \theta / (1 - \theta) \exp (-K_F \theta) \quad \text{FOWLER - GUGGENHEIM - FRUMKIN}$$

$$K_p = \theta / (1 - \theta) \exp (\theta / (1 - \theta) - K_{HB} \cdot \theta) \quad \text{HILL - DE BOER}$$

Pour déterminer théoriquement les propriétés d'adsorption d'un solide réel, plusieurs auteurs ont choisi l'hypothèse d'une isotherme locale associée à une distribution d'énergie; ce sont:

	<u>Isotherme</u>	<u>Distribution</u>
Ross et Olivier [7]	Hill - de Boer	Gauss
Spaarnay [20]	Langmuir et Fowler	exponentielle
Wojciechowski [21]	Langmuir	Maxwell

Récemment, un modèle proposé par CEROFOLINI [22] a été développé pour les surfaces hétérogènes, basé sur le fait expérimental que l'équation de DUBININ, KAGANER et RADUSHKEVICH [23] (DKR)

$$N_a = N_{am} \exp [-k'\epsilon^2] \quad (1.15.)$$

s'applique quelquefois avec succès à des surfaces non poreuses. Ce fait serait le résultat de la combinaison d'une isotherme locale de Langmuir avec une distribution d'énergie du type

$$\chi(\epsilon) = 2B'(\epsilon - \epsilon_0) \exp (-B'(\epsilon - \epsilon_0)^2) \quad (1.16.)$$

Ce modèle est particulièrement intéressant vu la grande similitude entre l'équation du DKR et celle de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R) pour l'adsorption dans les micropores.

1.5. ADSORPTION PHYSIQUE DANS LES SOLIDES POREUX EN GENERAL

Selon le degré de dispersion et de microcristallinité, un solide peut présenter une porosité variant de cavités de dimensions moléculaires jusqu'à des interstices de l'ordre de quelques microns.

Pour des raisons d'ordre théorique et expérimental, le spectre de la porosité a été divisé en trois régions distinctes [24]

1. Les macropores dont le rayon se situe à plus de 300 Å environ. Ils sont étudiés par la porosimétrie à mercure. Dans nos conditions d'expérience, ils sont considérés comme surface ouverte.
2. Les mésopores ou pores de transition, dont le rayon varie de 15 - 20 Å à 300 - 500 Å environ. La valeur inférieure correspond à la limite du phénomène de condensation capillaire.

Cette condensation est fonction du rayon des pores et elle se traduit par une boucle d'hystérésis dans le diagramme d'adsorption - désorption représenté schématiquement dans la figure 1.4. Cependant, dans le cas des mésopores en forme de V avec un angle de contact $\theta = 0$ il n'y a pas d'hystérésis.

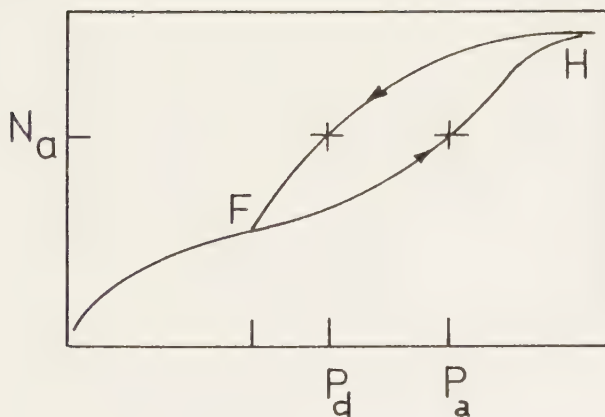


Fig. 1.4. Adsorption dans les pores de transition (condensation capillaire) [12]

La porosité de transition peut être évaluée quantitativement par l'équation de KELVIN [13]

$$\ln (p_d/p_0) = -(2\gamma_v/r_k RT) \cos \theta \quad (1.17.)$$

qui relie la pression de désorption du pore, p_d , à son rayon de Kelvin r_k (pores cylindriques). Ce rayon est lui-même relié au vrai

rayon r_p par

$$r_p = r_k + t(p_d) \quad (1.18.)$$

où $t(p_d)$ est l'épaisseur de la couche normalement adsorbée sur les parois du pore à la pression p_d (t-plot de DE BOER [25]).

Il existe également des variantes de l'équation (1.17.) pour d'autres formes de pores. La limite supérieure de la porosité de transition se situe entre 300 et 500 Å en raison de l'influence croissante de l'erreur expérimentale δp sur la valeur r_k (relation logarithmique).

3. Les micropores, qui comprennent toutes les cavités de dimensions moléculaires et dont l'ouverture n'excède pas 15 Å environ. Dans ces pores, la condensation capillaire (effet coopératif) ne peut plus se produire et l'adsorption est réversible. Le caractère réversible du remplissage des micropores présente certains problèmes pour sa caractérisation absolue par rapport à l'adsorption sur une surface ouverte, également réversible. Les deux critères complémentaires, traités en détail plus loin, sont d'une part la forme analytique de l'isotherme (D-R) et la préadsorption (méthode GREGG-LANGFORD). Il faut malgré tout signaler que l'irréversibilité peut exister dans le cas des micropores lorsqu'il y a pénétration activée. Les charbons actifs, étudiés dans le présent travail, sont essentiellement microporeux. On peut également y trouver de la méso- et de la macroporosité en quantité plus faible.

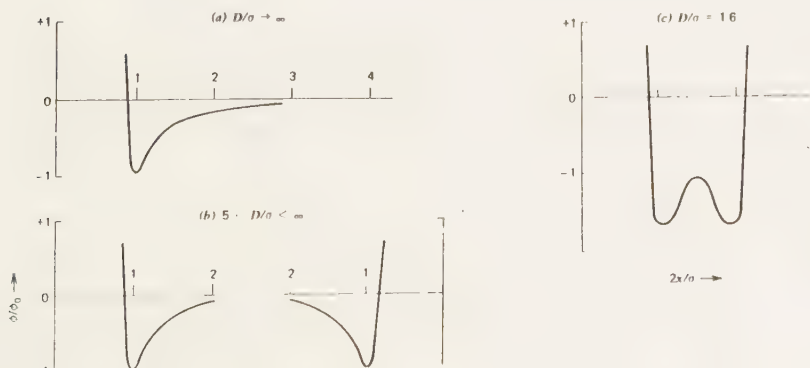
1.6. ADSORPTION PAR LES SOLIDES MICROPOREUX. ASPECT ENERGETIQUE

Les solides microporeux ont pris ces dernières années une importance considérable en raison de leurs applications industrielles [26]. Il s'agit principalement des charbons actifs, des zéolithes et des gels inorganiques deshydratés qui se caractérisent par leur grande capacité d'adsorption, leur grande énergie d'adsorption et leur affinité spécifique ou non.

Du point de vue énergétique, l'adsorption dans les micropores requiert un traitement différent de celui des surfaces ouvertes, l'influence des parois du pore étant importante.

L'étude des potentiels d'adsorption dans les micropores a fait l'objet de différents travaux [27] [28] [29]. GURFEIN et coll. [27] ont calculé les potentiels d'adsorption dans le cas de micropores cylindriques en se basant sur le potentiel de paire du type "6-12" (équation 1.2.)

La figure 1.5. en reproduit les caractéristiques essentielles.



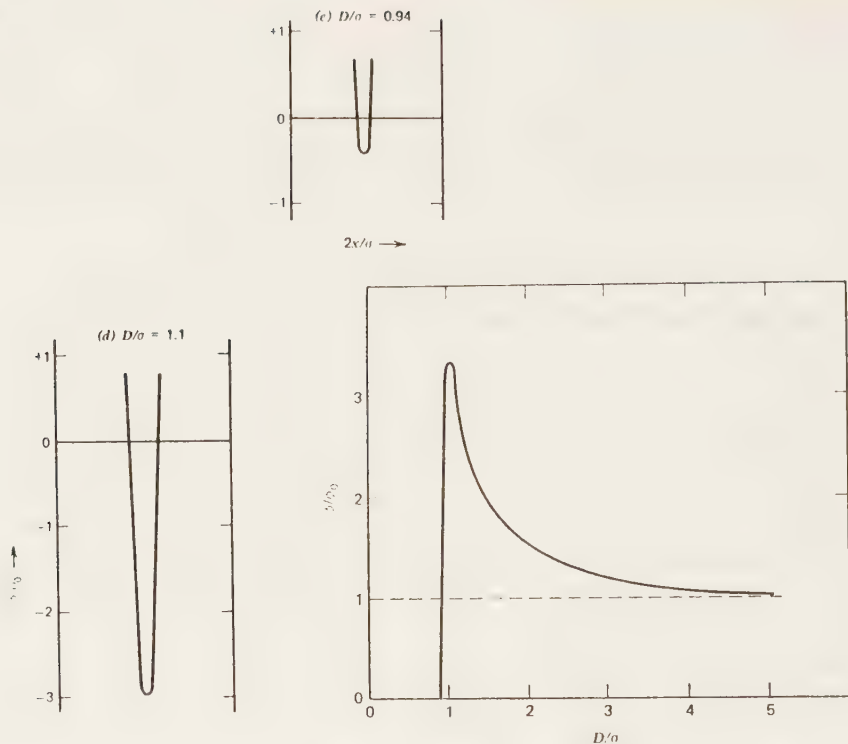


Fig. 1.5. Potentiel d'interaction ϕ d'une molécule de diamètre σ dans un micropore cylindrique de diamètre D , ayant des parois de l'épaisseur d'une molécule. ϕ_0 est le potentiel d'interaction avec une surface ouverte. ($x = Z$) (GURFEIN [27], tiré de [13])

D'autres modèles ont été proposés par STOECKLI [28] et plus récemment par EVERETT et POWL [29] pour les micropores en forme de fentes, également sur la base du potentiel "6-12" (1.2.) et des règles de combinaison (1.3.) et (1.4.).

L'énergie potentielle Φ d'une molécule distante de Z d'une surface semi-infinie est donnée par

$$\Phi_1(Z) = -(\rho\pi/3) (C/2Z^3 - B/15Z^9) \quad (1.6.)$$

Dans le cas de pores en forme de fentes entre 2 parois planes semi-infinies distantes de L on obtient [28]

$$\begin{aligned} \Phi_2(Z) = (\rho\pi/3) \Big[& [(C/2) (1/Z^3 + 1/(L-Z)^3) - (B/15) \{ (1/Z)^9 + \\ & 1/(L-Z)^9 \}] \end{aligned} \quad (1.19.)$$

dont le minimum $\Phi(Z'_0)$ est donné par

$$\frac{d\Phi_2(Z)}{dZ} = \Phi_2(Z'_0) = 0 \quad (1.20.)$$

En combinant (1.19.) et (1.6.) on obtient, avec la condition (1.20.)

$$\Phi_2(\xi Z'_0)/\Phi_1(Z'_0) = 9/6 [1/\xi^3 + 1/(\chi-\xi)^3 - 1/3\xi^9 - 1/3(\chi-\xi)^9]$$

où

$$\xi = Z'_0/Z'_0 \quad \text{et} \quad \chi = L/Z'_0 \quad (1.21.)$$

Les figures 1.6. et 1.7. représentent les variations de Z'_0/Z_0 et $\phi_2(\xi Z_0)/\phi_1(Z_0)$ en fonction de L/Z_0 .

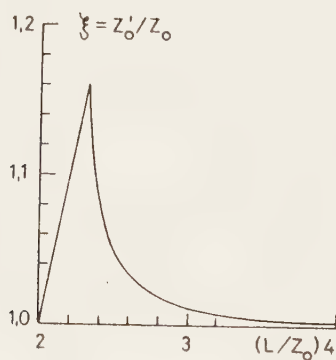


Fig. 1.6. Z'_0/Z_0 en fonction de L/Z_0 [28]

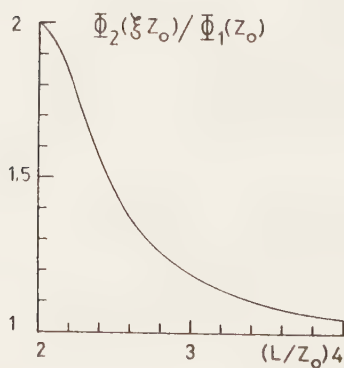


Fig. 1.7. $\Phi_2(\xi Z_0)/\Phi_1(Z_0)$ en fonction de L/Z_0 [28]

Comme pour le modèle de Gurfein, on trouve qu'il existe 2 minima symétriques pour $\Phi(Z)$ à partir d'une valeur critique de L/Z_0 qui vaut 2,32 dans le cas particulier.

Au vu des résultats expérimentaux nous discuterons plus loin la validité de ces différents modèles dans le cas des charbons actifs microporeux.

Un point caractéristique de l'adsorption dans les micropores est la nette augmentation de l'énergie d'adsorption ainsi que la chaleur d'adsorption isostérique Q^{st} (Fig. 1.8.). Pour des charbons actifs typiques elles sont environ 1,6 fois supérieures aux valeurs observées avec les noirs de carbones graphitisés [30]. Ce phénomène est à l'origine de l'adsorption plus forte aux faibles pressions relatives observée pour les charbons microporeux.

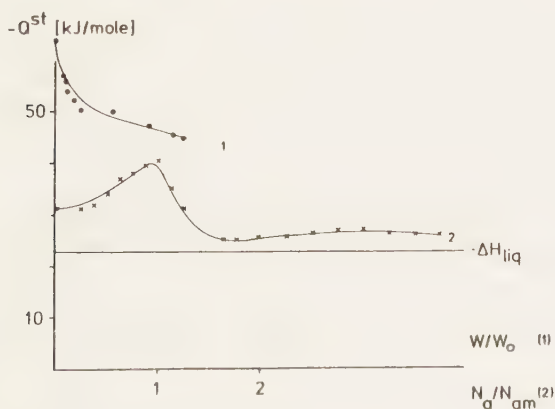


Fig. 1.8. $Q^{st} = f(\theta)$ pour le néopentane à 273 K sur le charbon actif UO2 (1) et le noir de carbone graphitisé STERLING Ftg (2) [72]

1.7. EVALUATION DE LA MICROPOROSITE

Comme un solide peut, à priori, présenter simultanément de la microporosité, de la poros  de transition et de la surface externe, il peut parfois être difficile d'évaluer les contributions spécifiques à l'isotherme expérimentale globale. La figure 1.9. représente les contributions typiques de la microporosité (I), de la surface ouverte (II) et de l'isotherme globale (III). [13]

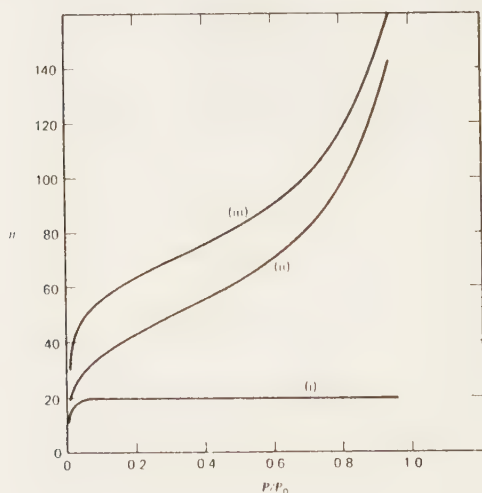


Fig. 1.9. Contributions spécifiques à l'isotherme globale [13]

En cas de présence de mésopores, les isothermes II et III présenteraient encore une boucle d'hystérésis.

La présence de la microporosité n'est pas toujours détectable directement et, pour cette raison, SING a proposé en 1967 [31] l'emploi du " α_s plot" permettant d'estimer le volume total des micropores. Cette méthode ne donne aucune indication sur la géométrie des cavités contrairement à celle de MIKHAIL et coll. [32] (MP Method). Cette dernière a été critiquée par DUBININ [33]. Toutes deux font appel au "t-plot" qui est la représentation de l'épaisseur de la couche adsorbée pour un gaz donné en fonction de sa pression relative [25]. Par l'isotherme on connaît, pour la même pression relative, la quantité adsorbée; on peut donc en déduire la représentation donnée par la fig. 1.10.

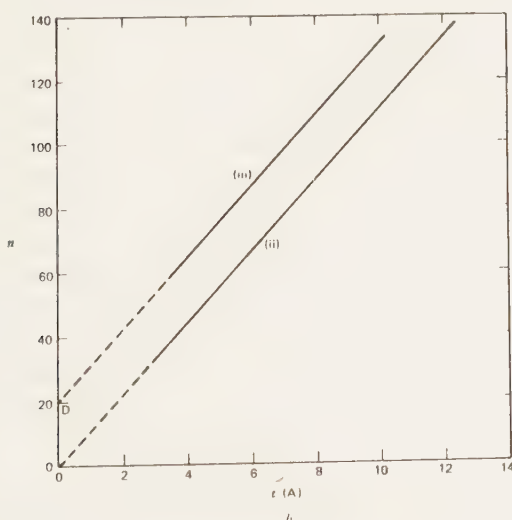


Fig. 1.10. Représentation de la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée (t-plot) correspondant aux isothermes de II et III de la fig. 1.9. [13]

L'ordonnée à l'origine non nulle du "t-plot" de l'isotherme III correspond à la quantité adsorbée dans les micropores. La représentation " α_s -plot" est similaire. Simplement α_s est posé égal à 1 quand $p/p_0 = 0,4$.

Cette valeur a été choisie parce qu'à cette pression relative, le remplissage de micropores et le recouvrement de la surface sont en général accomplis tandis que la condensation capillaire dans les mésopores n'a pas encore commencé [31].

1.8. TECHNIQUE DE LA PREADSORPTION

Le procédé consiste à comparer les isothermes d'adsorption de N_2 ou Ar à 77 K par exemple avant et après préadsorption d'une autre substance sur un solide présumé microporeux. On suppose que les micropores ont été obturés et que seule la surface ouverte est effectivement mesurée dans le deuxième cas.

La différence entre les deux isothermes correspond alors à l'adsorption dans les micropores.

Le choix du préadsorbat est important, sa pression de vapeur devant être négligeable à 77 K.

GREGG et LANGFORD [34] ont choisi le nonane, préadsorbé à 298 K jusqu'à saturation sur un noir de carbone activé à l'oxygène. L'excès de nonane est pompé jusqu'à poids constant puis le système est refroidi à 77 K pour l'adsorption d'azote. Les 2 charbons principaux étudiés dans le présent travail nous permettront d'illustrer les possibilités de ce procédé.

Il est important de remarquer que l'influence de la surface externe sur l'isotherme d'adsorption doit être évaluée, avant de procéder au traitement théorique des isothermes d'adsorbants microporeux.

Ce point a été clairement exprimé par DUBININ et KADLEC [35].

1.9. THEORIE DE L'ADSORPTION DANS LES MICROPORES

L'élaboration de cette théorie par l'école soviétique (principalement par DUBININ) et basée sur la théorie dite du potentiel de POLANYI [36], faisant usage de la grandeur ϵ définie par

$$\epsilon = RT \ln (p_0/p) \quad (1.22.)$$

appelé potentiel d'adsorption. En fait, il ne s'agit pas d'un potentiel de forces intermoléculaires, mais d'un potentiel thermodynamique.

En effet, on voit que

$$\epsilon = -\Delta G \quad (1.23.)$$

où ΔG représente l'énergie libre de GIBBS pour le transfert d'une mole de substance de l'état liquide (T, p_0) à l'état adsorbé dans les micropores (T, p, W) .

Les trois postulats exprimés par POLANYI sur la base de divers résultats expérimentaux [37] et faisant intervenir la quantité ϵ sont:

1. L'adsorption par un solide microporeux peut être décrite au moyen de la grandeur $\epsilon = -\Delta G$ (1.22.) qui sera fonction de la quantité adsorbée (N_a ou W).

$$\epsilon = f(W) \quad (\text{courbe caractéristique}) \quad (1.24.)$$

2. Le potentiel d'adsorption est invariant en fonction de la température à remplissage W constant

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_W = 0 \quad (1.25.)$$

3. Les courbes caractéristiques $\epsilon=f(W)$ pour deux substances A et B sont affines, le rapport des potentiels d'adsorption étant constant

$$\left(\frac{\epsilon_A}{\epsilon_B}\right)_W = \beta \quad (1.26.)$$

β est appelé coefficient d'affinité. Par convention on pose que $\beta=1$ pour le benzène.

Il est intéressant de noter qu'en 1920 POLANYI [37] proposa la relation

$$\frac{\epsilon_A}{\epsilon_B} = \sqrt{a_A/a_B} = \beta \quad (1.27.)$$

où a_A et a_B sont les constantes de VAN DER WAALS des adsorbats A et B. La relation (1.27.) suggéra à POLANYI d'appeler ϵ un potentiel puisqu'il existe une relation entre la constante de VAN DER WAALS a et les potentiels intermoléculaires [1]. Cette circonstance est à l'origine de la confusion signalée plus haut.

La propriété d'affinité (1.26.) des courbes caractéristiques est très importante. En effet, elle suggère la possibilité de prévoir l'adsorption d'une substance quelconque sur un solide donné à partir de l'isotherme d'adsorption d'une autre substance et du coefficient β . En 1947 DUBININ et RADUSHKEVICH proposèrent la forme analytique suivante pour $W = f(\epsilon)$ [38].

$$W = W_0 e^{-k\epsilon^2} \quad (1.28.)$$

où W_0 représente le volume total des micropores et k caractérise le solide.

Avec (1.22.) et (1.26.) on obtient la forme classique de l'isotherme d'adsorption de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R) [39]

$$W = W_0 \exp [-B(T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] \quad (1.29.)$$

La grandeur B , appelée constante structurale, est une caractéristique du solide et par conséquent l'équation (1.29.) peut également servir à l'étude structurale des charbons microporeux. Il a, en effet, déjà été démontré en 1949 [48] que B était fonction du degré d'activation.

La mise en équation des données expérimentales sous forme d'une représentation de $\ln W$ en fonction de $\log^2 (p_0/p)$ doit correspondre à une droite de pente égale à $-B (T/\beta)^2$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln W_0$ si l'équation (1.29.) est suivie.

Différentes relations empiriques ont été proposées pour le calcul de β . Elles sont données dans le tableau ci-dessous, la référence habituelle étant le benzène ($\beta C_6H_6 = 1$).

Tableau 1.2. Diverses méthodes empiriques pour le calcul
de β .

$\beta_1/\beta_2 = \sqrt{a_1/a_2}$	constante de VAN DER WAALS	POLANYI [36]
V_{m1}/V_{m2}	Volumes molaires	DUBININ et TIMOFEEV [39]
α_1/α_2	polarisabilités	DUBININ [40] et REUCROFT [41]
RM_1/RM_2	réfraction moléculaires	REUCROFT [41]
P_1/P_2	parachores de SUDGEN	DUBININ et ZAVERINA [42]

D'après les résultats donnés par ces auteurs, il semble que le rapport des polarisabilités ou des réfractions moléculaires (reliées par la loi de LORENTZ-LORENTZ) donne les meilleurs résultats, particulièrement pour les substances apolaires ou peu polaires.

L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (1.29.) présente un domaine de validité très variable. Dans la majorité des cas, il contient l'intervalle $10^{-5} \geq p/p_0 \geq 0,1$, pour les charbons microporeux typiques. Le problème de l'extension de l'équation (1.29.) sera revu plus loin (paragraphe 1.10.). La relation (1.29.) est aussi limitée quant à la température. Concernant

cette variable, 3 domaines bien distincts peuvent être séparés:

1. Si $T \leq T_{eb}$, la température d'ébullition de l'adsorbat aux conditions standard, l'emploi de l'équation (1.29.) se fait sans restrictions. L'adsorbat dans les micropores est assimilé à un liquide pur et on se sert de sa densité pour calculer $W(T)$.
2. Si $T_{eb} < T < T_{cr}$ quelques précautions sont nécessaires. Il faut s'assurer que le coefficient d'expansion thermique α donné par

$$\alpha = (-\partial \ln W_0 / \partial T)_W \quad (1.30.)$$

ou

$$W = W_0 \exp (-\alpha(T-T_0)) \quad (1.31.)$$

est similaire à celui du liquide pur [43]. (T et T_0 peuvent être choisies égales ou supérieures à T_{eb} par exemple). En effet, l'adsorbat peut être soit condensé soit comprimé; ce test permet de décider.

3. Si l'on approche de la température critique T_{cr} , la densité diminue brusquement, et le rapport des densités à T_{eb} et T_{cr} n'est plus égal au rapport des densités de la phase adsorbée aux températures choisies.

En supposant que le gaz se trouve dans un état fortement comprimé en raison des forces d'adsorption, on peut admettre que sa densité à T_{cr}

correspond à la compression maximale, c'est-à-dire à son volume molaire exprimé par la constante b de VAN DER WAALS.

$$W = N_a \cdot V_m = N_a \cdot b \quad (1.32.)$$

Sur la base de considérations expérimentales, DUBININ et NIKOLAEV [44] ont proposé l'équation modifiée suivante

$$W = N_a \cdot b = W_0 \exp \left[-B(T/B)^2 \log(p_{cr} T^2 / p T_{cr}^2) \right] \quad (1.33.)$$

dans laquelle p_{cr} et T_{cr} représentent la pression et la température critique. Les autres symboles gardent leur signification précédente. Il est admis que l'équation (1.32.) n'est valable que jusqu'à $T < T_{cr} + 50^\circ$ environ.

Malgré cette extension, la non-universalité de l'équation (1.29.) a été constatée à diverses reprises, particulièrement lors de l'adsorption sur des charbons très activés [41] [45].

Dans ce cas, le rapport B/β^2 n'est pas constant et plus spécialement lors de l'adsorption de diverses molécules polaires et non polaires sur un même adsorbant. REUCROFT et coll. [41] en ont conclu que β est variable si B reste constant comme admis précédemment. DUBININ et IZOTOVA [45], de leur côté, ont attribué le désaccord à la constante

structurale et ont proposé une équation binominale

$$W = W_{01} \exp [-B_1(T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] + W_{02} \exp [B_2(T/\beta)^2 \log^2 (p_0/p)] \quad (1.34.)$$

suggérant la présence de deux systèmes de pores. PLAVNIK [46] en a confirmé l'existence au moyen de la diffraction X aux petits angles qui a mis en évidence des pores de 5 - 7 Å et de 10 - 13 Å.

Une relation possible entre B et les dimensions des micropores est plausible bien qu'elle ait déjà été suggérée par DUBININ il y a vingt ans environ [47]. On observe en effet que B augmente avec le degré d'activation des charbons [48].

En regroupant les résultats de différents travaux [45], [46], [50] STOECKLI [49] a proposé une relation empirique entre le rayon de gyration moyen des micropores et B

$$\bar{R}_g(\text{Å}) = (62B \cdot 10^6)^{1/2} \quad (1.35.)$$

1.10. GENERALISATION DE L'EQUATION D-R. EQUATION D-R-S

Les problèmes importants de la signification de B et β pour comprendre les bases de l'équation D-R nous ont été suggérés par la constatation expérimentale que B/β^2 n'est pas constant même lorsque l'adsorption de gaz simples et non polaires sur certains charbons actifs est considérée dans un large domaine de température (77 à 475 K) [51]. En supposant le coefficient B constant en première approximation, on a remarqué que les valeurs de W_0 et B diminuent lorsque la quantité $y = (T/\beta)^2 \log^2(P_0/p)$ croît.

Les expériences récentes montrent que l'équation D-R ne permet pas de tenir compte d'une certaine hétérogénéité qui semble être liée à une variation de B .

Pour une isotherme de N_2 à 77 K, par exemple, cet écart n'est pas assez significatif pour être détecté, en raison de l'erreur expérimentale.

Les résultats expérimentaux actuels de STOECKLI et HOURIET [51] montrent qu'une expression plus générale, incluant un facteur d'hétérogénéité s'impose. [52]

Si on postule que l'équation D-R ($B=\text{cte}$) n'est valable que pour des systèmes de micropores relativement homogènes, l'adsorption par des charbons microporeux hétérogènes peut être décrite par une somme des contributions du type

$$W = \sum_j W_{0j} \exp \left[-B_j (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p) \right] \quad (1.36.)$$

généralisant l'équation (1.29.).

Par commodité mathématique, la somme (1.36.) peut être remplacée par une intégrale

$$W(y) = \int_0^\infty f(B) \exp [-By] dB \quad (1.37.)$$

où

$$y = (T/\beta)^2 \log^2(p_0/p) \quad (1.38.)$$

$f(B)$ est la fonction de distribution du volume des micropores par rapport à B .

L'expression générale (1.37.) est une transformée intégrale [53] du type de LAPLACE, avec l'équation D-R comme base. En première approximation on peut approcher la distribution par une gaussienne normée de la forme

$$f(B) = (W_0/\Delta\sqrt{2\pi}) \exp \left[-(B-B_0)^2/2\Delta^2 \right] \quad (1.39.)$$

où B_0 représente le maximum de la fonction et Δ la demi-largeur à $(\partial^2 f(B)/\partial B^2) = 0$.

Si l'on combine (1.37.) et (1.39.) on obtient l'isotherme d'adsorption généralisé

$$W(y) = W_0 \exp [-B_0 y] \exp [y^2 \Delta^2 / 2] \cdot [1 - \operatorname{erf}(x)] / 2 \quad (1.40.)$$

où

$$x = (y - B_0 / \Delta^2) \Delta / \sqrt{2} \quad (1.41.)$$

et $\operatorname{erf}(x) = \operatorname{erf}(-x)$ est la fonction d'erreur tabulée [54]. L'équation D-R est un cas limite de l'équation (1.40.) lorsque $f(B)$ tend vers une fonction delta de DIRAC.

En reportant graphiquement $\ln W$ en fonction de y ($28 \cdot 10 \cdot 10^6 \text{ K}^{-2}$) on observe une déviation de plus en plus importante entre l'équation D-R et l'équation (1.40.) lorsque Δ augmente. [55]

Par contre, si l'échantillon étudié possède un système de pores relativement homogènes, l'équation D.R est parfaitement suivie [55] dans le même domaine de y .

Désormais on peut caractériser un charbon microporeux par trois variables physiques, au lieu de deux comme précédemment, à savoir

W_0 le volume total des micropores

B_0 la valeur moyenne de la constante structurale

et Δ la mesure de la dispersion de B au sens de l'équation (1.39.)

Les excellents résultats obtenus au moyen de l'isotherme (1.40.) pour des gaz simples ont incité HUBER et STOECKLI [55] à pousser l'étude de la distribution gaussienne lorsqu'on la tronque soit à gauche soit à droite. Ces deux cas correspondent à des situations bien réelles qui sont

1. L'effet de tamis moléculaire, c'est-à-dire l'inaccessibilité de certaines pores à des molécules de grande dimension; et
2. L'adsorption relativement plus faible de petites molécules dans les grands pores en raison de la diminution de l'énergie d'adsorption ϕ_0 .

HUBER et STOECKLI ont décomposé la gaussienne initiale en 8 à 10 tranches symétriques (Fig. 1.11a.) et ont montré que les isothermes totales obtenues soit par (1.37.) soit par la somme discrète (1.36.) étaient pratiquement identiques.

En retranchant progressivement des contributions à gauche ou à droite de la gaussienne originale, de nouvelles isothermes sont créées (Fig. 1.11b.) L'approximation (1.36.) et l'emploi de la meilleure Gaussienne correspondant aux tranches utilisées, conduisent à des isothermes qui sont également très voisines. Cette observation traduit le manque de sensibilité de la transformation du type de LAPLACE, et justifie l'approximation gaussienne comme base de travail, même pour des fonctions $f(B)$ non symétriques.

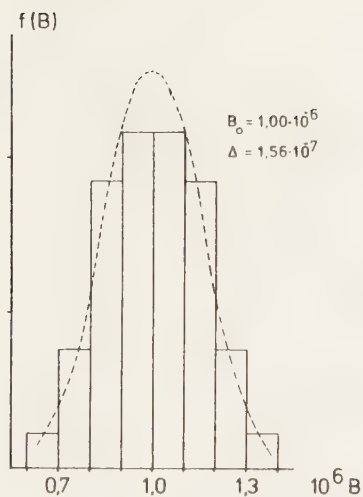


Fig. 1.11a. Représentation de $f(B)$ en fonction de B .

1. Gaussienne intégrale 2. Histogramme formé de

8 - 10 classes

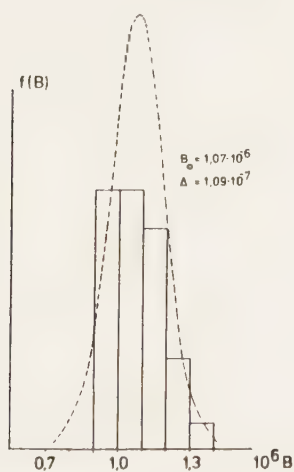


Fig. 1.11b. Représentation de $f(B)$ en fonction de B

3. Histogramme tronqué à gauche 4. Meilleure Gaussienne
résultante

Expérimentalement, l'effet de retranchement se traduit sur l'isotherme D-R simple, par une valeur de B plus grande que B_0 à cause de l'effet de tamis moléculaire. La valeur $W_0(B)$ varie peu car le volume des pores inaccessibles reste faible. Par contre, lors de l'adsorption de gaz rares à haute température, par exemple, le couple $W_0(B)$ et B diminue par rapport à $W_0(B_0)$ et B_0 du fait que les grands pores, dont le volume est plus important, ne contribuent pas à l'adsorption pour les raisons citées plus haut. Ces constatations sont illustrées par la fig. 1.12.

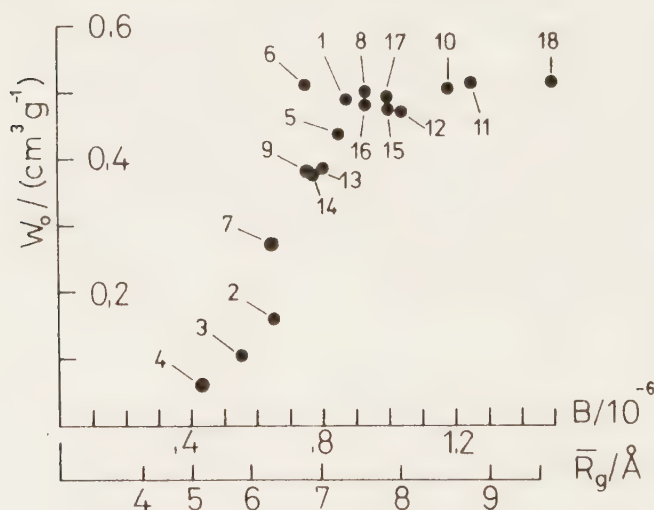


Fig. 1.12. Adsorption sur UO₂ [51]

N₂ à 78, 233, 273 et 323 K (1-4);

Xe à 224, 273 et 323 K (5-7);

SF₆ à 273 et 323 K (8-9);

C₆H₆ à 273, 298, 323, 390 et 475 K (10-14);

néo-C₅H₁₂ à 273 et 323 K (15-16);

n-C₄H₁₀ et CCl₄ à 273 K (17-18)

Cette approche a l'avantage d'avoir un sens physique immédiat et précis contrairement à une autre généralisation proposée par DUBININ et ASTAKHOV [56]

$$W = W_0 \exp (-A/E)^n \quad (1.42.)$$

où $A = RT \ln (p_0/p)$ et E est l'énergie caractéristique dépendant du système; n est un nouveau paramètre variant de 1 à 6 suivant l'adsorbant. La mise en équation des résultats expérimentaux de STOECKLI et HOURIET [51] montre que l'équation (1.40.) permet d'englober tout le domaine de y étudié ($y \approx 10 \cdot 10^6$) alors que l'équation (1.42.) n'en représente qu'une partie avec une seule valeur de n . D'autre part on trouve que n est voisin de 1,8 pour les charbons contre $3 < n < 6$ pour les zéolithes [43]. Cette constatation suggère des différences fondamentales entre l'adsorption par les micropores des charbons et les cavités des zéolithes, qui, eux, adsorbent spécifiquement.

Les comparaisons faites par ordinateur [55] ont montré que l'équation (1.42.) convient le mieux (jusqu'à $y < 4 \cdot 10^6$) à une distribution composée de deux fonctions delta de Dirac espacées.

L'inconvénient majeur de la relation de DUBININ et ASTAKHOV est le manque de signification physique direct de n par opposition à Δ dans (1.39.)

1.11. ADSORPTION BINAIRE

Le fait potentiel de séparer deux produits ou davantage par adsorption a conduit au développement des théories et des techniques d'adsorption binaire ou multicomposantes. Historiquement on remarque que deux approches différentes se sont développées; l'une considérant l'adsorption en tant que phase condensée idéale, l'autre basée sur le potentiel thermodynamique de POLANYI.

Dans le premier cas, on utilise un traitement analogue à celui des règles de distillation d'un mélange idéal régi par la loi de RAOULT [57]

$$p_i(T, P) = x_i p_i^0(T, P) \quad (1.43.)$$

où p_i est la pression partielle du composant; x_i sa fraction molaire, p_i^0 sa pression de vapeur à l'état pur à la température T et P la pression totale du système.

On peut admettre que, pour une solution adsorbée idéale, l'équation (1.43.) reste inchangée, à l'exception de p_i^0 qui correspond à la pression de saturation de i pur adsorbé à la même température, mais à une pression totale π qui est celle du mélange adsorbé.

On en déduit que

$$a = \sum_i a_i^0 x_{ai} \quad (1.44.)$$

a étant la surface molaire du mélange, a_i^0 la surface molaire de i pur adsorbé à T et $\mathbb{1}$ et x_{ai} la fraction molaire de i dans la phase adsorbée.

En divisant l'équation (1.44.) par la surface A de l'adsorbant, on obtient deux relations ($a = A/n$)

$$1/n = \sum_i x_{ai} / n_i^0 \quad (1.45.)$$

et

$$n_i = n x_{ai} \quad (1.46.)$$

dans lesquelles n_i représente la quantité adsorbée de i .

Elles permettent de calculer l'équilibre d'un mélange adsorbé idéal, à partir des isothermes des adsorbats purs.

L'autre approche, partant de la théorie dite du potentiel de POLANYI, a surtout été élaborée par BERING et SERPINSKII [58]. Ces auteurs proposent une équation du type D-R pour un mélange à n composants,

$$W = \sum_{i=1}^n W_i = W_0 \exp - [B(T/(\sum_i x_i \beta_i))^2 (\sum_i x_i \log p_i^0/p)^2] \quad (1.47.)$$

et

$$N_a = \sum_i N_{ai} = \frac{W_0}{\sum_i x_i \bar{V}_{mi}} \quad (1.48.)$$

W_i correspond au volume de i adsorbé, $\bar{V}_{mi}$ est son volume molaire partiel à la température T et p_0^i la pression liée à l'état standard choisi.

En effet, cette équation générale est imprécise dans la définition de l'état standard, qui peut être soit l'état d'une solution liquide dont la composition est égale à celle de la phase adsorbée, soit l'état d'une solution dont la vapeur a la même composition que celle se trouvant en équilibre avec la phase adsorbée.

En choisissant la deuxième possibilité, BERING et SERPINSKII [58] suggèrent une équation pour le mélange binaire

$$N_{a12} = W_0/V_{m12} \exp [-B(T/\beta_{12})^2 (\log p_{12}^0/p_{12})^2] \quad (1.49.)$$

avec

$$V_{m12} = x_1 \bar{V}_{m1} + x_2 \bar{V}_{m2} \quad (1.50.)$$

$$\beta_{12} = x_1 \bar{\beta}_1 + x_2 \bar{\beta}_2 \quad (1.51.)$$

$$p_{12} = p_1 + p_2 \quad (1.52.)$$

$$p_{12}^0 = p_1^0 + p_2^0 \quad (1.53.)$$

et

$$N_{a12} = N_{a1} + N_{a2} \quad (1.54.)$$

En pratique v_{m12} et p_{12}^0 peuvent être tirés des diagrammes de phase du mélange.

Cependant l'équation (1.49.) contient encore quatre variables N_{a1} , N_{a2} , p_1 et p_2 . Comme équation auxiliaire on se sert de la relation semi-empirique de LEVIS [59] selon laquelle, à une pression totale p_{12} constante

$$N_{a1}/N_{a01} + N_{a2}/N_{a02} = 1 \quad (1.55.)$$

où N_{a01} et N_{a02} sont les quantités adsorbées pour un composé pur à une pression égale à $p_{01} = p_{02} = p_{12}$.

Ces résultats présentent un certain intérêt, bien que les limites de la validité de ces équations ne soient pas définies et que les auteurs aient travaillé dans des domaines de pressions relatives élevées où la théorie du potentiel de POLANYI peut ne plus être valable.

Bien que l'équation (1.47) soit basée sur la théorie de remplissage des micropores, BERING et SERPINSKII l'ont utilisée dans des domaines

($p/p_0 > 0,1$) où les micropores sont déjà remplis et où l'échange n'a lieu qu'à la surface du solide.

L'adsorption binaire à bas recouvrement sur un solide microporeux n'a été étudiée que par LAMBERT et PEEL [60] dont les résultats sont contestés [3]; l'équilibre à l'intérieur des micropores n'ayant, semble-t-il, pas été atteint.

Dans le cas de la filtration d'une impureté lourde dans un gaz, l'expérience montre que la rétention dépend fortement du gaz porteur. En effet, si celui-ci est faiblement adsorbé, la compétitivité est nulle et l'adsorption de la substance lourde s'effectue comme celle d'une substance pure.

Pour simplifier le problème, et en attendant un traitement plus rigoureux, nous suggérons par conséquent de traiter l'adsorption binaire aux taux de remplissage inférieurs à $0,7 W_0$ environ, comme une somme de deux adsorptions individuelles et indépendantes.

En effet, les interactions adsorbat 1 - adsorbat 2 dans les micropores sont plus faibles que celles dues aux champs de forces avec le solide. Par conséquent, l'isotherme totale est donnée en première approximation par

$$N_{a12} = W_{01}/V_{m1} \exp \left[-B_1(T/\beta_1)^2 (\log p_{01}/p)^2 \right] + \\ W_{02}/V_{m2} \exp \left[-B_2(T/\beta_2)^2 (\log p_{02}/p)^2 \right] \quad (1.56.)$$

à condition que les pressions relatives restent basses et que $W_{01} + W_{02} < 0,7 W_0$.

L'introduction de deux constantes structurales peut se justifier par les effets de taille décrits au paragraphe 1.10. Si les deux adsorbats sont semblables, B_1 et B_2 seront pratiquement identiques.

1.12. ADSORPTION DYNAMIQUE - CHROMATOGRAPHIE

Le développement des techniques d'adsorption dynamiques, parallèlement à celles d'adsorption statique, décrites précédemment, a montré toute leur utilité dans l'étude des interactions gaz-solide.

Elles sont liées à l'essor de la chromatographie en général, comme méthode de séparation et d'analyse, et comme moyen d'étude des surfaces. Elles permettent l'évaluation des grandeurs énergétiques ainsi que la détermination d'isothermes d'adsorption.

Le principe de la chromatographie gaz-solide (GSC) est simple: une phase mobile (l'adsorbat et le gaz porteur) se déplace à travers une phase immobile (l'adsorbant) de surface élevée, si possible. Suivant leur nature chimique, les composants de la phase gazeuse seront plus ou moins retenus, donc plus ou moins séparés. Un détecteur enregistre finalement la concen-

tration de l'éluat dans le gaz porteur à la sortie du système. La différence entre le temps mis pour une substance adsorbée (t_R) et celui pour une substance non adsorbée (t_R^0) pour traverser le solide est appelé temps de rétention ajusté

$$t'_R = t_R - t_R^0 \quad (1.57.)$$

que l'on prend au sommet du pic d'élution.

Si la température T_c de la colonne et le débit f du gaz porteur sont constants, t'_R peut être assimilé à un volume appelé volume de rétention net. Il est donné par

$$V_{RN} = t'_R \cdot f \cdot (T_c/T_s)^j \quad (1.58.)$$

où T_s est la température du débitmètre et j le facteur de JAMES et MARTIN [61] exprimé par la relation

$$j = (3/2) \left[(p_i/p_0)^2 - 1 \right] / \left[(p_i/p_0)^3 - 1 \right] \quad (1.59.)$$

p_i et p_0 représentent respectivement la pression à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Le volume de rétention V_{RN} peut être considéré comme un excès de volume d'élution. Tout se passe comme si la colonne était plus grande pour les gaz retenus sur le solide que pour le gaz porteur seul. Ce raisonnement

peut être mis en parallèle avec celui de STEELE et HALSEY [62] (théorie viriale) qui considèrent l'adsorption comme un phénomène perturbateur modifiant le volume du gaz $a(t, p, N)$ par rapport à sa valeur en absence d'adsorbant. La relation avec les potentiels d'adsorption est donnée par l'analogie avec le gaz imparfait, décrit par l'équation du viriel

$$PV/NRT = 1 + NB(T)/V + \dots \quad (1.60.)$$

$B(T)$ est le deuxième coefficient du viriel donné par l'expression classique [1]

$$B(T) = 2\pi N_{AV} \int_0^\infty [1 - \exp \{-U(r)/kT\}] r^2 dr \quad (1.61.)$$

Il reflète les interactions de paires dans le gaz réel exprimés par $U(r)$.

Par conséquent, le volume d'excès dû à l'adsorption à $p \rightarrow 0$ est donné par [62]

$$V_{ex} = A \int_0^\infty [\exp \{-\Phi(Z)/kT\} - 1] dz \quad (1.62.)$$

Dans cette expression $\Phi(Z)$ représente le potentiel d'adsorption et A la surface totale du solide. Suivant BARKER et EVERETT [63], V_{ex} est proportionnel à la constante de HENRY définie par

$$N_a = k_H \cdot p \quad (1.63.)$$

On en déduit que le volume de rétention dans (1.58.) est égal au volume d'excès lorsque la concentration en gaz adsorbé est faible. (L'isotherme de HENRY n'est suivie qu'au début de l'adsorption).

Expérimentalement, cette condition est respectée en travaillant avec une petite quantité de gaz adsorbée à température relativement élevée (égale ou supérieure à la température critique).

Des considérations thermodynamiques [64] montrent que l'on obtient à partir de la relation (1.10.) et de l'équation des gaz parfaits $-Q_0^{st}$ la chaleur d'adsorption isostérique à recouvrement nul, en rapportant graphiquement $\ln V_{RN}/T_c$ en fonction de $1/T_c$.

Le minimum du potentiel d'adsorption ϕ_0 peut donc être calculé à partir des équations (1.8.) et (1.9.) ou directement par V_{ex} (respectivement V_{RN}) comme le suggèrent HANSEN et coll. [68]

$$\ln (V_{ex}/T^{1/2}) = \ln A Z'_0 (2\pi k/27\epsilon^*) - \epsilon^*/kT - 0,8102$$

$$kT/\epsilon^* + 1,1732 (kT/\epsilon^*)^2 + \dots \quad (1.64.)$$

Cette relation a été calculée à partir d'un potentiel "3-9" et ϵ^* correspond à $-\phi_0$.

La grandeur A devrait être égale à la surface du solide, mais on constate

des déviations par rapport aux valeurs obtenues par la méthode BET. Une raison en est l'approximation d'une surface homogène [80].

Lorsque la concentration en adsorbat devient importante, on sort du domaine de validité de la loi de HENRY. La courbe d'élution devient asymétrique; elle est le reflet de l'isotherme d'adsorption non linéaire du gaz sur le solide.

Deux techniques différentes sont employées. Il s'agit de (a) l'analyse par élution (injection discontinue) et (b) de l'analyse frontale (injection continue dans le gaz porteur d'une concentration connue et constante d'adsorbat).

Dans notre cas, la première méthode a été utilisée pour le calcul d'isothermes et la seconde pour l'étude de la pénétration d'un gaz dans un lit de charbon actif.

a) Analyse par élution

Le point de départ de l'étude théorique, due à KISELEV et YASHIN [64] est l'équation de conservation de l'adsorbat dans une tranche de la colonne d'épaisseur dx , distante de x de l'entrée et au temps t .

$$-U_0 V (\partial c / \partial x)_t = V (\partial c / \partial t)_x + V_a (\partial c_a / \partial t)_x \quad (1.65.)$$

où U_0 est la vitesse linéaire du gaz porteur

V le volume de gaz dans la colonne

V_a le volume de la couche adsorbée

c la concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse

et c_a sa concentration sur le solide.

Par transformation [64] de la relation (1.65.) on obtient les équations suivantes pour le calcul de l'isotherme

$$N_a = N \cdot Sads / m \cdot Spic \quad (1.66.)$$

N représente le nombre de moles d'adsorbat injecté, m la masse solide et $Spic$ la surface du pic. La pression partielle est donnée par la relation

$$p = qRT_s Nh / f \cdot j \cdot Spic \quad (1.67.)$$

dans laquelle T_s est la température du débitmètre, h la hauteur du pic et q la vitesse de déroulement du papier. La valeur $Sads$ dépend de la forme du chromatogramme et par conséquent de l'isotherme.

La figure 1.13. montre les correspondances entre les courbes d'élution et les isothermes (cas idéaux).

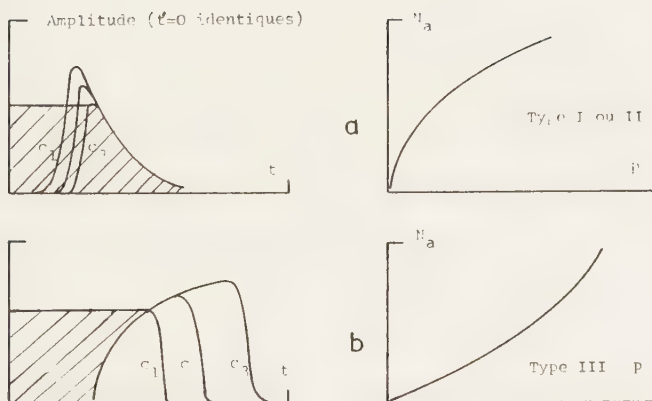


Fig. 1.13. Correspondance entre les pics d'élution et les isothermes d'adsorption. Evaluation de S_{ads} suivant le cas.

- a) pic à front raide et queue diffuse (type II)
- b) pic à front diffus et queue abrupte (type III)

[12]

KISELEV, ainsi que d'autres auteurs ont montré qu'une corrélation existe entre les isothermes statiques et par GSC si deux conditions sont remplies:

1. La vitesse d'adsorption est nettement supérieure à la vitesse linéaire du gaz et

2. Les courbes d'élution correspondant a différentes quantités de gaz injecté doivent présenter une partie commune (queue pour le type II et front pour le type III).

b) Analyse frontale

Cette situation se rencontre fréquemment lors de la filtration d'un gaz tel que l'air pollué par une substance présente en concentration constante C_0 .

Les études précédentes [66][88] ont eu pour but d'étudier la cinétique d'adsorption et la prédiction du temps nécessaire à l'apparition d'une concentration donnée C à la sortie du système.

Deux approches différentes sont utilisées pour élaborer les solutions des équations fondamentales du phénomène.

L'une se sert des équations différentielles partielles de la diffusion, l'autre est basée sur le concept des plateaux théoriques, dans lesquels l'équilibre est atteint instantanément.

Dans le premier cas on considère que l'adsorbat est d'abord transféré sur la phase stationnaire par diffusion du film de surface (diffusion externe) puis par diffusion interne dans les pores du solide. Finalement il s'adsorbe sur la surface ouverte.

La vitesse du phénomène global est déterminée par la séquence la plus lente.

Dans le second cas, on néglige toute diffusion et l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase mobile est instantané. En étudiant le phénomène complet on s'aperçoit que la réalité se situe à mi-chemin entre les deux approches. En effet, en chromatographie frontale sur un support microporeux, le rapport effectif entre l'adsorption et la diffusion au sens le plus général dépend de plusieurs paramètres dont le système lui-même, la concentration initiale C_0 , le débit f , la granulométrie du solide et la température T .

En ce qui concerne cette dernière variable, il est important de noter que, lors de la pénétration, la température du système augmente par suite du dégagement de la chaleur d'adsorption (plus grande ou égale à la chaleur de condensation). En général, cette énergie ne peut s'écouler instantanément, par conséquent le processus n'est pas isotherme par rapport aux conditions initiales.

Une troisième approche découlant des deux autres néglige la diffusion mais fait, par contre, intervenir une cinétique d'adsorption (dans ce cas irréversible) semblable à celle d'une réaction du premier ordre. Sa forme intégrale la plus élaborée est due à JONAS [66]

$$t_b = W_e / C_0 \cdot f \left[W - (\rho_b f / k_v) \ln C_0 / C_x \right] \quad (1.68.)$$

Dans cette équation, t_b représente le temps nécessaire à l'apparition de la concentration C_x à la sortie du système, W_e la capacité d'adsorption maximale du solide dans les conditions choisies, C_0 la concentration initiale, f le débit à l'entrée de la colonne, W la masse du solide, ρ_B la densité apparente du solide et k_v la "constante de vitesse" dépendant du système.

Cette équation correspond à la situation d'un front diffus de vitesse constante se déplaçant dans le solide parallèlement au courant du gaz (Fig. 1.14.) Derrière ce front, la capacité d'adsorption W_e est atteinte. De ce fait, si C_0 , f , ρ_B , k_v , C_0 et C_x (généralement pris égal à $0,01 C_0$), sont constant on obtient une relation linéaire contre t_b et W dont la pente est égale à $W_e/C_0 \cdot f$ et l'ordonnée à l'origine $-(\rho_B f/k_v) \ln C_0/C_x$.

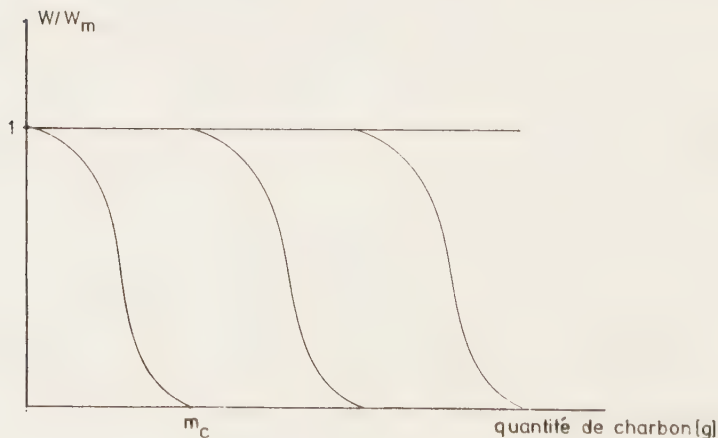


Fig. 1.14. Représentation de l'évolution du front dans le solide

Dans cette théorie, W_e et k_v devraient être des constantes du système uniquement et indépendantes des autres variables telle que C_0 , f etc. sauf pour W_e qui dépend de C_0 .

D'après nos propres essais, ce ne semble pas être le cas, Pour cette raison, nous avons abandonné cette approche pour un modèle permettant de calculer la courbe d'élution entière [67] en faisant intervenir l'équation fondamentale du bilan de masse (1.65.), l'équation de DUBININ pour l'équilibre d'adsorption et une constante dépendant du système reflétant le rapport entre l'adsorption idéale (isotherme statique) et l'adsorption réelle.

Le principe du calcul, inspiré de HINSHELWOOD[68] est illustré par la figure 1.15.

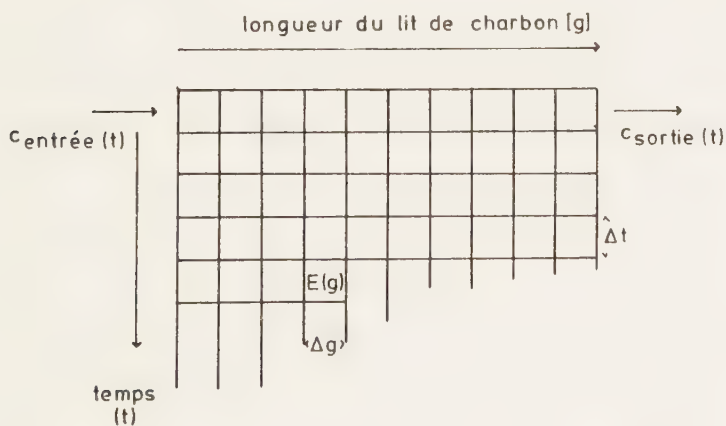


Fig. 1.15. Subdivision du calcul en intervalles du temps et en éléments du solide [67]

Dans chaque intervalle Δt l'adsorption, la concentration dans le gaz et la température sont calculés pour chaque tranche Δg . En d'autres termes, on obtient, pour chaque élément $E(g)$ l'équilibre à chaque Δt . De plus, on suppose que l'équilibre statique (idéal) n'est atteint qu'à un facteur constant près.

L'équation (1.68.) (reflet de l'équation de BOHART-ADAMS reprise par KLOTZ 70) a le désavantage de n'offrir qu'une relation pour un point de la courbe d'élution. En effet, k_v et W_e , qui dépend de C_0 , ne sont pas des constantes du système et de ce fait leur signification physique (surtout pour k_v) n'est pas évidente. Par là, la compréhension du phénomène est rendue difficile. KLOTZ lui-même souligne que, dans ce cas, l'absence de compréhension contraignait les chercheurs à recourir à des équations semi-empiriques, et qu'il manquait dans la formulation actuelle de l'équation de la courbe d'élution totale la part due à l'isotherme d'adsorption. Ceci nous a poussés à reconsidérer les bases et à choisir les équations fondamentales de la conservation de l'adsorbat d'une part et de l'isotherme d'adsorption (DUBININ) d'autre part. La comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux nous a montré que ce modèle correspond bien aux faits mais qu'il n'est pas assez souple. En introduisant une constante qui tient compte des phénomènes géométriques (granulométrie, débit, etc), les résultats ont été sensiblement améliorés.

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. TRAITEMENT PREALABLE DES CHARBONS

Avant chaque expérience du type statique, tous les charbons ont été dégazés à 400°C jusqu'à ce que le vide soit inférieur à 10^{-3} mmHg, puis à 450°C pendant deux heures.

Pour les expériences du type cinétique, les charbons subissent le même traitement mais ils sont ensuite saturés d'azote gazeux et conservés dans un dessiccateur.

En chromatographie, ils sont traités pendant 24 heures dans un courant d'hélium de 20 ml par minute.

2.2. PRODUITS UTILISES

Les gaz N_2 , Ar, Ne, Kr, Xe, SF_6 , N_2O , CH_4 et He ont été fournis par la maison Carbagas SA avec une pureté garantie supérieure à 99.9%.

Le néopentane, de pureté égale à 99% provient de Fluka SA.

Les liquides utilisés sont le triméthylphosphate (TMP), le tetrachlorure de carbone (CCl_4), le 1,2-dichloroéthylène ($C_2H_4Cl_2$), le chloroforme

(CHCl_3), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le benzène de qualité "puriss" p.a. >99%, ont été fournis par Fluka SA et Merck.

Le diméthylméthylphosphonate (DMMP) a été synthétisé par nos soins et analysé par chromatographie en phase gazeuse et RMN (voir annexe).

2.3. ADSORPTION STATIQUE - APPAREILLAGE

L'appareil destiné à l'adsorption statique simple est de type McBain. Il se compose d'une balance constituée par un ressort de quartz thermostatisé et auquel est suspendu l'échantillon contenu dans une nacelle. La masse adsorbée est mesurée par l'allongement du ressort au moyen d'une lunette micrométrique. La pression est obtenue par une jauge Pirani LKB Autovac Gauge 3294B jusqu'à 0,5 mmHg et au moyen d'un manomètre à mercure pour les valeurs supérieures.

Le vide est assuré par une pompe Edwards ES 50 et une pompe à diffusion d'huile Edwards E01. Les équilibres de pression sont suivis sur un enregistreur potentiométrique Linear Instruments Corp. 252A. La thermostatisation de l'échantillon est obtenue avec de l'azote liquide (77 K) ou avec une unité cryostatique Lauda (-50°C à $+40^{\circ}\text{C}$) garantissant une

stabilité δT de $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$.

Pour l'adsorption binaire, le système utilisé est simultanément volumétrique et gravimétrique.

La balance également constituée de ressorts de quartz (Fig. 2.2.) (I) et d'une nacelle contenant le solide (IV) est complètement immergée dans un bain thermostatisé, à la température de travail choisie pour l'isotherme. La partie volumétrique est métallique (1-2-3) et en verre (4). Des vannes en aluminium VAT (III) assurent l'étanchéité des différentes sections. Elles sont reliées au reste de l'appareil par des joints indium-argent. Tout le système de mesure est exempt de graisse, pour éviter la dissolution des vapeurs organiques.

Les mesures de pression sont assurées par deux capteurs capacitifs Barocel 523 A 0 à 10 torr et 0 à 1000 torr respectivement (II) spécialement étanchéifiés. Ils sont reliés à un analyseur modèle 1023 A complété d'un voltmètre digital. Le vide est obtenu au moyen d'une pompe rotative Edwards EDM2 et d'une pompe à diffusion d'huile Leybold 30 L.

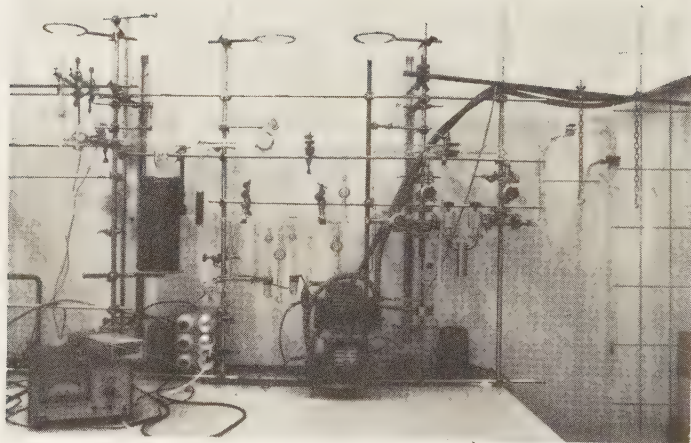


Fig. 2.1. Photographie de l'appareil destiné à l'adsorption binaire

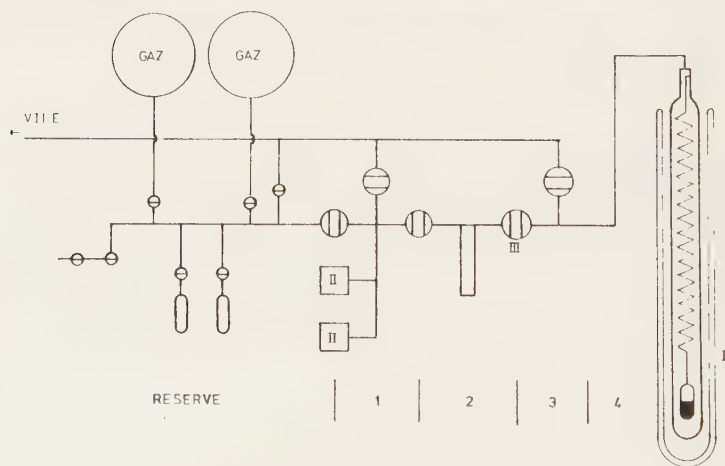


Fig. 2.2. Schéma de l'appareil ci-dessus

2.4. DESCRIPTION D'UNE MESURE TYPIQUE

Dans le but de décrire le mode opératoire général dans le cas des mélanges, une mesure typique est détaillée ci-dessous.

L'échantillon préalablement dégazé à 400°C est refroidi à la température ambiante puis immergé dans un Dewar muni d'une fenêtre longitudinale. Celle-ci nous permet de lire l'allongement du ressort lors de l'adsorption. La température du bain est réglée à celle de l'isotherme et l'échantillon est isolé du reste de l'appareil. Dans la partie 1, on introduit une quantité de gaz A dont on détermine le nombre de moles au moyen de la pression, du volume et de la température ambiante. Ce gaz est ensuite condensé dans la partie 2 avec de l'azote liquide. Lorsque la pression de A dans la partie 1 est négligeable, on l'isole et on introduit dans celle-ci une quantité connue de gaz B que l'on condense aussi dans la partie 2. On laisse ensuite s'évaporer le mélange dans 1-2-3-4 et l'on attend que l'équilibre soit atteint (environ 24 heures). Finalement on lit la pression des gaz et l'allongement du ressort.

A ce stade, le gaz se trouvant dans 1 et 2 est à nouveau condensé pour permettre l'adjonction dans 1 d'une nouvelle quantité de B. La même séquence d'opérations est répétée jusqu'à la fin de l'isotherme. Celui-ci correspond donc à l'adsorption de B en fonction de la pression d'équilibre en présence d'une quantité constante de A.

La masse totale m déposée sur le solide est proportionnelle à l'allongement du ressort Δdiv

$$m_A + m_B = m = \Delta \text{div} / K \cdot L \cdot g \quad (2.1.)$$

où K représente le facteur d'agrandissement de la lunette, L l'allongement par gramme et g la masse d'adsorbant. m_A et m_B sont les contributions de A et B à la masse totale.

Les mesures volumétriques nous fournissent l'équation complémentaire

$$m_A / PM_A + m_B / PM_B = n_A^0 + n_B^0 - n_g \quad (2.2.)$$

dans laquelle PM_A et PM_B sont les poids moléculaires de A et B, n_A^0 et n_B^0 le nombre de moles total de chacun d'eux et n_g le nombre de moles en phase gazeuse à l'équilibre.

Le mélange gazeux est considéré comme parfait, approximation valable comme le montrent des calculs plus détaillés.

En introduisant (2.1.) dans (2.2.) on obtient la relation

$$m_B = [PM_A \cdot PM_B (n_A^0 + n_B^0 - n_g) - PM_B \cdot m] / (PM_A - PM_B) \quad (2.3.)$$

permettant de calculer les isothermes d'adsorption individuelles.

2.5. ADSORPTION DYNAMIQUE - APPAREILLAGE

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un chromatographe Perkin-Elmer F11, (Fig. 2.3.) (I) muni d'un catharomètre (II). La température de la colonne est contrôlée par un thermomètre à résistance de platine Schneider TT 300.(III). Les chromatogrammes sont tracés par un enregistreur Séfram PE (IV), le débit d'hélium mesuré à la sortie de l'appareil au moyen d'un débitmètre à bulle de savon (V) et la pression du gaz à l'entrée de la colonne par un manomètre à mercure (VI). La pression à la sortie est considérée égale à la pression atmosphérique (sauf pour les débits importants).

2.6. PRINCIPE DE MESURE DES CHALEURS D'ADSORPTION

Dans une colonne en acier inoxydable d'un diamètre de 6 mm, on introduit 3 à 5 grammes de charbon que l'on dégaze à 400°C dans un courant d'hélium pendant 24 heures. Le chromatographe est ensuite stabilisé à la température la plus élevée choisie pour la série de mesures. Une fois l'équilibre atteint, on ajuste le débit à la valeur souhaitée et on injecte une petite quantité (0,05 cm³ STP) de néon.

Cette opération permet de déterminer t_R^0 au sens de l'équation (1.57.). (Le

néon convient à $T > 320$ K pour les charbons actifs. En dessous, son temps de rétention net n'est pas nul par suite d'une faible adsorption [80]). Ensuite, on injecte le gaz étudié. L'expérience est répétée trois fois pour chaque température et chaque gaz. La température est ensuite abaissée de 10 à 20° environ et le même processus est répété. Il faut prendre garde qu'à chaque gaz correspond un domaine de températures dans lequel le pic d'élution est symétrique (condition nécessaire due à l'isotherme linéaire).

2.7. MESURE D'UNE ISOTHERME - METHODE DE CREMER [71]

Par cette méthode, l'isotherme d'adsorption est tirée d'un seul pic d'élution, le diagramme est découpé en tranches de hauteur h donnant chacune un point de l'isotherme.

La chromatographe doit être stabilisé à la température de l'expérience pendant 24 heures au moins avant l'injection avec le débit déjà réglé et les filaments du catharomètre enclenchés. La stabilité est importante car l'élution totale peut durer jusqu'à 60 heures.

2.8. ANALYSE FRONTALE - APPAREILLAGE

Dans cette technique, le même analyseur chromatographique que précédemment est utilisé. Par contre, la concentration constante de l'adsorbat dans l'hélium est fournie par un évaporateur (Fig. 2.3.) (VII) contenant le liquide à température T_{ev} et un condenseur (VIII) à T_{cd} . Celle-ci doit être maintenue très stable; la variation maximum acceptable est $\delta T_{cd} < 0,1$ K. Elle est obtenue par l'emploi d'un thermostat ultrakryostat UK 60 SDW Lauda muni d'une pompe à circulation. La pression de vapeur de l'adsorbat à une température T_{cd} donnée détermine la concentration dans le gaz porteur.

La colonne chromatographique conventionnelle est remplacée par une cellule en verre d'un diamètre interne connu et munie d'une fritte de porosité 0 destinée à retenir les granules de charbon (IX) (Fig. 2.4.).



Fig. 2.4. Cellule destinée à la cinétique d'adsorption

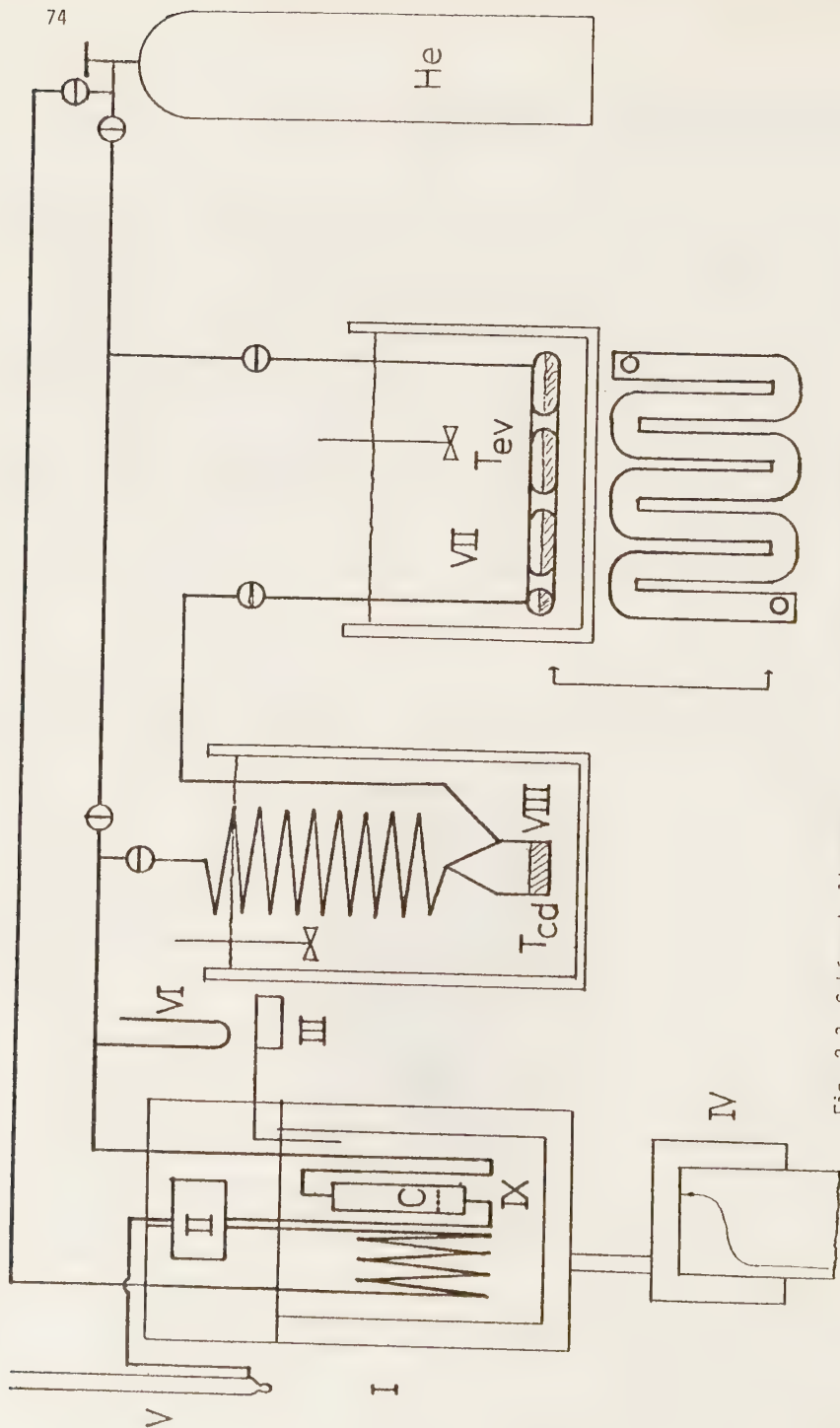


Fig. 2.3. Schéma de l'appareil destiné à l'élution frontale

2.9. PRINCIPE DE MESURE POUR LA CINETIQUE D'ADSORPTION

Une quantité connue de charbon est introduite dans la cellule (Fig. 2.4.) en s'assurant que la surface du solide soit horizontale (l'écoulement du gaz a lieu de haut en bas). Dans la majorité de nos expériences, une cuve contenant de l'eau est placée autour de la cellule afin de minimiser les fluctuations de température lors de l'adsorption ($\delta T_{\max} \sim 2 \text{ K}$) et d'obtenir des conditions quasiment isothermes.

Le gaz porteur est réglé au débit désiré par le circuit "by pass" et les filaments sont enclenchés. Une fois l'électronique mise à zéro, on peut faire passer le courant de gaz par l'évaporateur et le condenseur.

La détermination précise de t_b , le temps de rupture par $C = 0,01 C_0$ s'effectue à l'amplification la plus grande du signal. En cours d'élution, l'échelle de sensibilité est réduite par paliers jusqu'à la fin de l'expérience ($C = C_0$). La cellule est ensuite retirée et à nouveau pesée. On détermine ainsi W_m , la capacité d'adsorption maximale des charbons dans les conditions de l'expérience.

Cette grandeur devrait théoriquement être égale à W_e au sens de l'équation (1.68.) ce qui n'est pas tout à fait le cas (voir résultats).

Le procédé employé est assez limité dans son application pour les raisons techniques suivantes:

- 1) l'adsorbat doit rester liquide dans le condenseur au risque de boucher le système (limite sur T donc sur C_0). Il s'agit du facteur le plus limitatif.
- 2) les fluctuations δT sont difficiles à maintenir raisonnables aux basses températures
- 3) l'hélium comme gaz porteur est un élément coûteux, et
- 4) l'emploi du détecteur HD du chromatographe conventionnel limite le débit à un maximum de 1.000 ml/min; au-delà, la chute de pression dans le détecteur devient trop importante.

Les avantages de la méthode, par contre, sont:

- 1) l'enregistrement en continu de la courbe d'élution au contraire de la méthode de JONAS [66]
- 2) la très bonne précision de C_0 (confirmé par la bonne corrélation entre W_m pesé et W_m intégré).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. INTRODUCTION

Comme nous le verrons plus loin, la structure fine des charbons dépend de leur provenance et du traitement qu'ils ont subi. Les différents matériaux que nous avons employés peuvent être classés en quatre catégories:

- 1) les charbons d'origine minérale (anthracite)
- 2) les charbons de provenance végétale (noix de coco)
- 3) les charbons issus de la pyrolyse de polymères synthétiques
- 4) les charbons imprégnés (pouvant provenir des trois classes précédentes)

Finalement il convient d'ajouter le noir de carbone graphitisé Sterling Ftg qui servira de référence en microscopie électronique et pour l'adsorption (potentiel d'adsorption et isothermes). Sa surface particulièrement homogène et due à la température élevée de graphitisation.

T. 3.1. Provenance des charbons

Minéral	Végétal	Polymère	Imprégné
U02	F01	MSC-V	U11
Ca1 12 x 40	F02	T	U12
	CKW		F11
			F12
			B
			ER-72

3.2. CARACTERISATION DES CHARBONS PAR L'ADSORPTION STATIQUE ET

LA MICROSCOPIE A HAUTE RESOLUTION

Le but du présent travail est avant tout d'étudier différents charbons du point de vue de leur microporosité. Cependant, on remarque que l'influence de la mésoporosité et de la surface externe doit être évaluée. La macroporosité est considérée comme surface ouverte dans tous les cas, alors que la surface des mésopores ne l'est qu'aux basses pressions. Un adsorbant fortement microporeux a la propriété d'adsorber de très grandes quantités par rapport à son analogue non microporeux. Ceci est illustré par les figures (3.1.) et (3.2.) qui comparent l'adsorption de N_2 à 77 K sur le Sterling Ftg (1), le charbon U02 (2) et F01 (3) à basse pression (Fig. 3.1.) (représentation D-R) et à pression plus haute (Fig. 3.2.). Les tableau 3.2. donne les grandeurs caractéristiques tirées de ces figures par l'emploi des modèles BET, LANGMUIR, D-K-R et D-R.

1.3.2. Valeurs caractéristiques de U02, F01 et Sterling Ftg.

$B=0,33$ [26] $p_0 = 760$ mm Hg		Surface [m^2/g]	$*B \cdot 10^6$ [K^{-2}]	$*W_0$ [cm^3/g]
Sterling Ftg.	12,6 BET			
	13,9 DKR		-	-
U02	1470 DKR			
	1450 LANGMUIR		0,92	0,48
F01	1930 DKR			
	2030 LANGMUIR		1,03	0,68

$-\ln N_a$

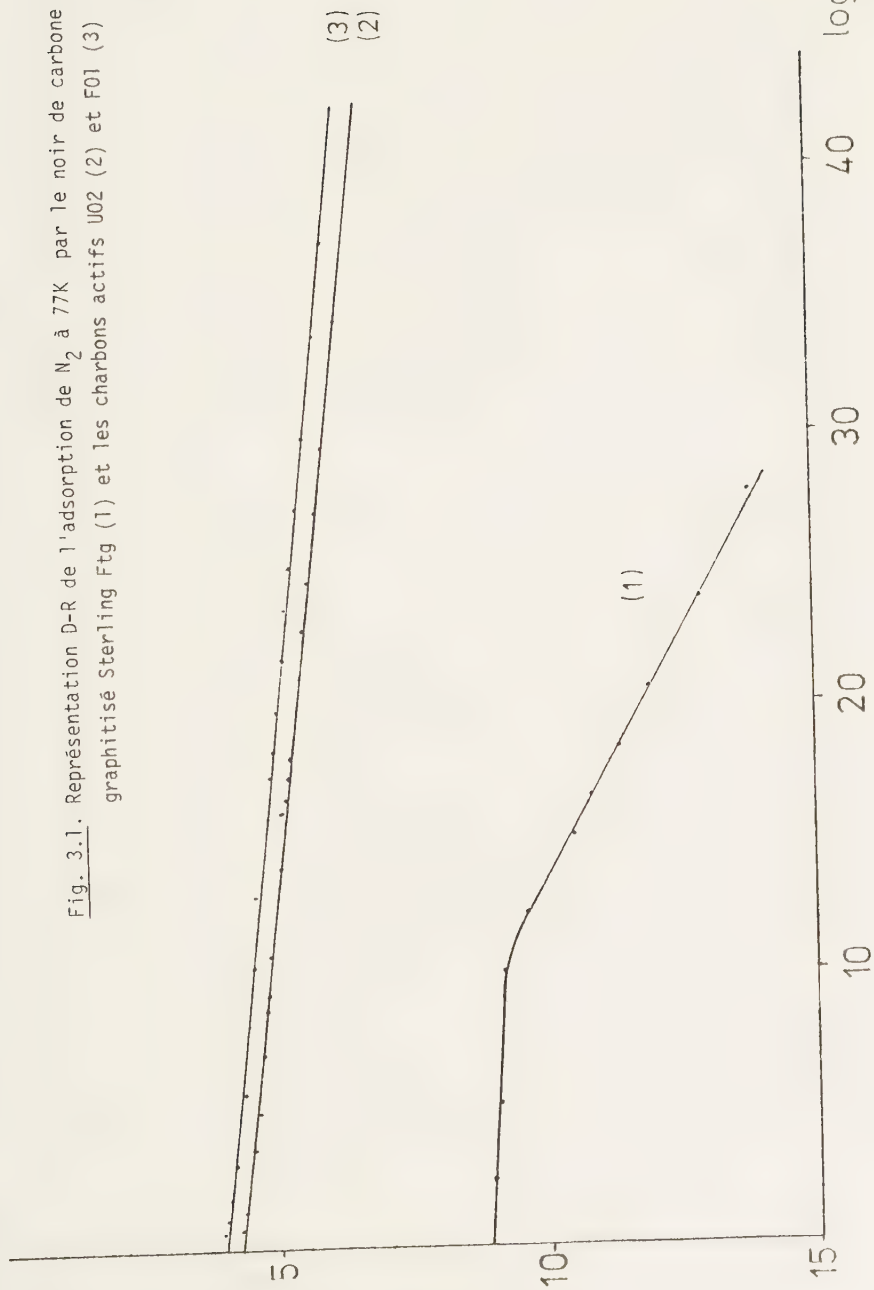


Fig. 3.1. Représentation D-R de l'adsorption de N_2 à 77K par le noir de carbone graphitisé Sterling Ftg (1) et les charbons actifs UO2 (2) et F01 (3)

$\log (p_0/p)^2$

$N_a [10^{-2} \text{ mole/g}]$

2

(3)

(2)

1

• adsorption

× désorption

Fig. 3.2. Isothermes de N_2 à 77K sur le noir de carbone graphitisé Sterling Ftg (1) et les charbons actifs UO2 (2) et F01 (3)

0

500

(1)

p[mm]

* Ces valeurs peuvent varier suivant l'intervalle considéré. Généralement l'équation D-R (1.29.) est linéaire pour $10 < \log^2 (p_0/p) < 25$.

La microporosité est sans doute la conséquence de la très grande désorganisation dans le solide, essentiellement formé de feuillets graphitiques de petites dimensions. Les charbons actifs ne sont pratiquement pas graphitisables et on peut les assimiler à des carbones de type "amorphe". Les charbons activés ont été relativement peu étudiés par les techniques de la diffraction X et de la microscopie électronique contrairement aux autres types de carbones.

Les études de DUBININ et PLAVNIK [73], par la diffraction X aux petits et aux grands angles, révèlent dans les charbons actifs la présence de domaines microcristallins d'environ $20 \text{ \AA}$ (L_a) par $7 \text{ \AA}$ (épaisseur L_c). Ces informations, de nature statistique, suggèrent un ordre à très courte distance constitué par des empilements turbostratiques [74] de quelques feuillets aromatiques. La diffraction aux petits angles, dans le cas des charbons relativement peu activés ($W_0 < 0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$) a également montré, par l'emploi de la relation de GUINIER [75] que les micropores avaient un rayon de gyration $R_g = 6-8 \text{ \AA}$. (Il s'agit d'une dimension moyenne, dépendant de la géométrie du pore).

Dans le cas des charbons très activés, on trouve que R_g peut aller jusqu'à $15 \text{ \AA}$ environ (supermicropores) [46]. Des études parallèles en cours dans



Fig. 3.3. Micrographie en champ clair du charbon T  100 Å



Fig. 3.4. micrographie en champ noir du charbon T  100 Å

notre laboratoire [76] confirment les observations citées plus haut pour les charbons du type F et U.

L'étude aux rayons X étant de nature statistique uniquement, des recherches ont été récemment entreprises en microscopie électronique à haute résolution, en collaboration avec l'Institut de Métallurgie Structurale de notre Université. L'appareillage consiste en un microscope Philips EM 300 permettant une résolution linéaire de 3 Å environ.

L'existence des domaines microcristallins est confirmée par les observations simultanées en champ clair et en champ noir. Le faible degré d'organisation est particulièrement visible par la méthode dite du champ noir qui consiste à ne laisser passer que les faisceaux diffractés, les faisceaux transmis étant écartés. Les régions du solide observé se trouvant dans des conditions de BRAGG apparaissent alors comme des régions brillantes. Il est possible de trouver une corrélation entre les dimensions des régions microcristallines en champ clair et en champ noir [77] .

Les micrographies 3.3. et 3.4. donnent un aperçu du manque d'organisation à longue distance commune à tous les charbons du tableau 3.1.

Des considérations structurales basées sur les observations ci-dessus d'une part, et le volume élevé des micropores d'autre part, suggèrent que les micropores typiques sont constitués par des espaces irréguliers entre les paquets ou les chaînes de feuillets aromatiques. On peut ainsi



Fig. 3.5. Micrographie du charbon U02 (vue générale) 1 100 8

prévoir l'existence de parois plus ou moins planes et parallèles, en accord avec l'hypothèse des micropores en forme de fentes suggérées par diverses expériences d'adsorption [78] .

La microscopie électronique permet également de dégager les caractères morphologiques propres aux charbons actifs (Fig. 3.5.). Dans un charbon tel que U02, à base d'anhracite, on peut distinguer diverses régions d'importance variable:

- 1) des vagues de longueur pouvant aller jusqu'à 1'000 Å (Fig. 3.6.)
- 2) des nodules ayant l'aspect de "nids de guêpes" dont la coupe est particulièrement visible sur la micrographie 3.7.
- 3) des régions peu denses, en bordure de certaines particules, résultant vraisemblablement d'une activation locale trop forte. La structure de la figure 3.8. constitue l'étape ultime de la décomposition d'un "nid de guêpe"
- 4) des régions graphitisées, présentes dans l'anhracite avant l'activation [77], ou formées durant l'opération de pyrolyse (activation de la noix de coco ou des polymères ($T_{\max} \sim 1'500$ K).

La structure (2) semble être particulière à l'anhracite activée et elle reflète sans doute un caractère morphologique spécifique à ce type de

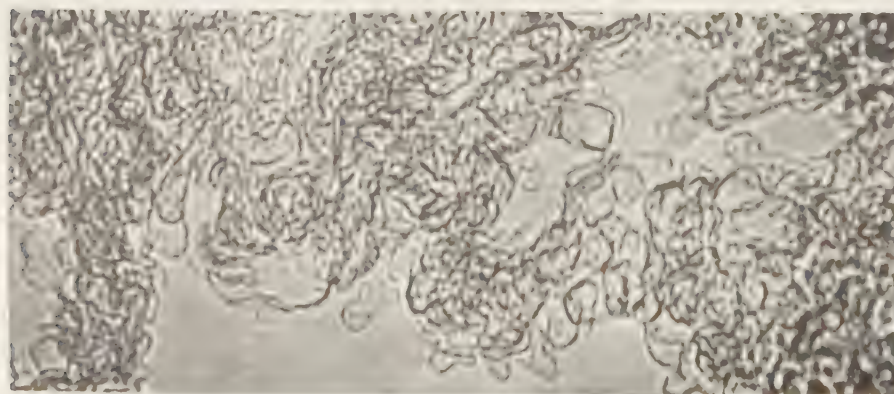
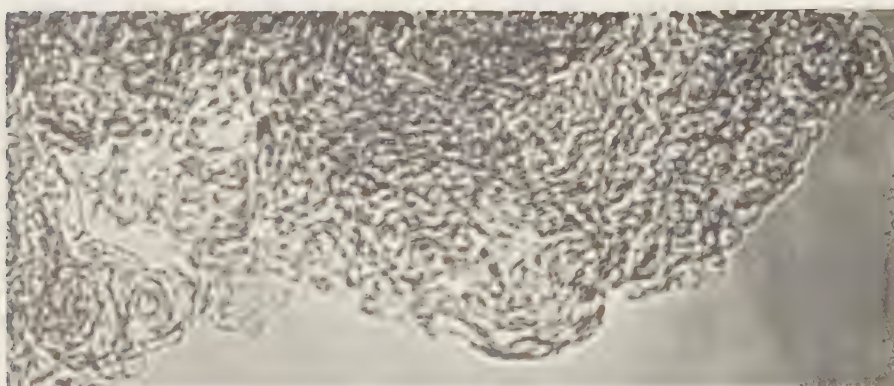
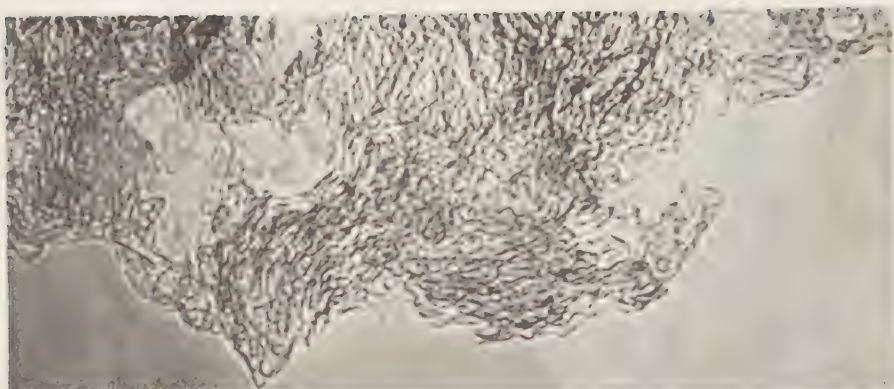


Fig. 3.6., 3.7. et 3.8. Détails de structure dans le charbon
UO2  50 Å

carbone naturel.

A titre de comparaison, la figure (3.9.) montre la structure très ordonnée du noir de carbone graphitisé Sterling Ftg.



Fig. 3.9. Noir de carbone graphitisé Sterling Ftg [] 100 Å

Afin de parfaire l'étude visuelle de la structure fine des charbons actifs, le Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères à Neuchâtel a bien voulu mettre à disposition son microscope à balayage pour des prises de vues à



Fig. 3.10. Photographie du charbon U02 prise au microscope à balayage  5 μ



Fig. 3.11. Photographie du charbon U02 prise au microscope à balayage  0,5 μ

grossissement moyen. Les figures (3.10.) et (3.11.) montrent l'aspect du charbon U à ces grossissements. On peut constater qu'aucune formation cristalline ordonnée n'est présente, ce que laissaient d'ailleurs présager les études au microscope à transmission.

Le charbon U possède également de la mésoporosité, responsable de la boucle d'hystérésis dans le cycle d'adsorption-désorption (Fig. 3.2.) La distribution de cette porosité (Fig. 3.12.) a été déterminée simultanément par nos soins (---) et au moyen d'un appareil BET automatique à la Fabrique de Tabacs Réunis à Neuchâtel (—). Le volume des mésopores est d'environ $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$.

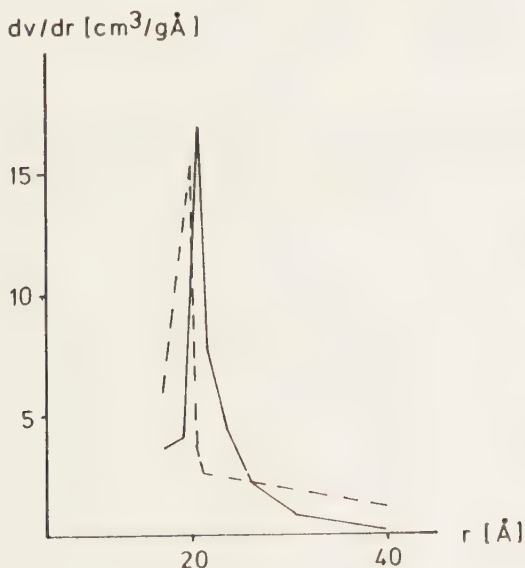


Fig. 3.12. Diagramme de distribution de la porosité de transition pour le charbon UO₂. Les différences sont dues à des aspects techniques.

La surface externe des charbons F01 et U02 a été évaluée par la méthode de GREGG et LANGFORD (1.8.) en préadsorbant du nonane à 273 K puis en adsorbant de l'azote à 77 K. Les résultats sont résumés dans le tableau (3.3.)

T. 3.3. Comparaison surface extérieure - surface totale pour les charbons

U02 et F01

	Nonane préadsorbé à 273 K [cm^3 / g]	Surface DKR [m^2 / g]	Surface extérieure [BET [m^2 / g]	$\Delta \%$
U02	0,454	1470	93	6,3
F01	0,621	1930	36	1,8

On constate que la surface externe du charbon F01 non mésoporeux est négligeable. Dans le cas du charbon U02, la valeur relativement élevée est due à la mésoporosité.

Il est important de relever que la méthode de GREGG et LANGFORD est un moyen indépendant de l'équation D-R pour mettre en évidence de la microporosité dans un solide. Comme signalé plus haut (§1.4.) l'équation D-R peut également décrire l'adsorption sur certaines surfaces ouvertes.

La validité de ce test a été mise en évidence dans notre laboratoire par son application au cas d'un $\beta\text{-CrOOH}$ (R.C.A.) annoncé comme non micropo-

reux [79] mais donnant une droite D-R parfaite lors de l'adsorption de N_2 à 77 K. L'isotherme de N_2 à 77 K avant et après préadsorption de nonane donne la même valeur de N_{am} et par conséquent de S_{BET} .

Afin de comparer les différents charbons cités dans le tableau (3.1.) nous avons procédé pour chacun d'eux à l'adsorption de N_2 à 77 K. Les résultats sont groupés dans le tableau 3.4.

I. 3.4. Adsorption de N_2 à 77 K par différents charbons

Type	$B \cdot 10^6 [K^{-2}]$	$W_o [cm^3 / g]$
U02	0,92	0,48
Ca1 12 x 40	0,93	0,44
F01	1,03	0,68
F02	0,97	0,63
CKW	1,04	0,62
MSC-V	0,37	0,20
T	0,54	0,42
U11	0,88	0,40
U12	0,89	0,42
F11	0,88	0,53
F12	0,95	0,50
B	0,69	0,29
ER-72	0,69	0,32

Les erreurs expérimentales δB et δW_0 peuvent être estimées respectivement à $\pm 0,01 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-2}$ et $\pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$.

On constate que lors de l'imprégnation, le volume W_0 diminue ainsi que la valeur de B . Pour cette dernière, on peut remarquer que cette modification n'est pas seulement due à la diminution des dimensions ou à l'obturation des micropores, mais aussi au changement de la distribution d'énergie causée par l'introduction de substances étrangères au charbon. En effet, la microscopie électronique montre que les agents imprégnants ne sont pas répartis uniformément dans les micropores mais qu'ils forment des agglomérats dont les propriétés adsorptives doivent différer considérablement de celles du charbon.

3.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION DU TRIMETHYLPHOSPHATE (TMP) ET DU DIMETHYLMETHYLPHOSPHONATE (DMMP) SUR UO2

Quelques irrégularités sont apparues lors de l'adsorption de ces deux produits sur le charbon actif UO2. A chaque expérience successive sur le même échantillon, l'isotherme d'adsorption ne correspond que partiellement au précédent. On constate une nette augmentation du pouvoir adsorptif aux basses pressions après chaque cycle. (Fig. 3.13. et 3.14.)

A partir d'un certain nombre d'expériences, l'isotherme devient constant, ce qui nous fait supposer que, lors de la désorption à haute température (700 K environ), il se produit une "activation" chimique rendant la surface plus "hydrophile", car les deux produits utilisés ont des propriétés de mouillabilité similaires à celles de l'eau. Ainsi plus les cycles d'adsorption-désorption sont nombreux, plus l'adsorption dans les micropores est facilitée aux basses pressions. La partie commune de la représentation D-R (Fig. 3.13. et 3.14.) nous donne les valeurs suivantes:

T. 3.5. Adsorption de TMP et DMMP sur UO2

UO2	$B \cdot 10^6 \text{ [K}^{-2}\text{]}$	w_o	β_{RM}^*	T [K]
TMP	1,02	0,50	1,06	293
DMMP	0,93	0,51	1,00	293

* β a été calculé à partir des réfractions moléculaires du TMP, du DMMP et du benzène ($\beta_{RM_{C_6H_6}} = 1$)

3.4. ADSORPTION DE MELANGES BINAIRES

Deux séries de mesures ont été effectuées sur le charbon UO2. La première

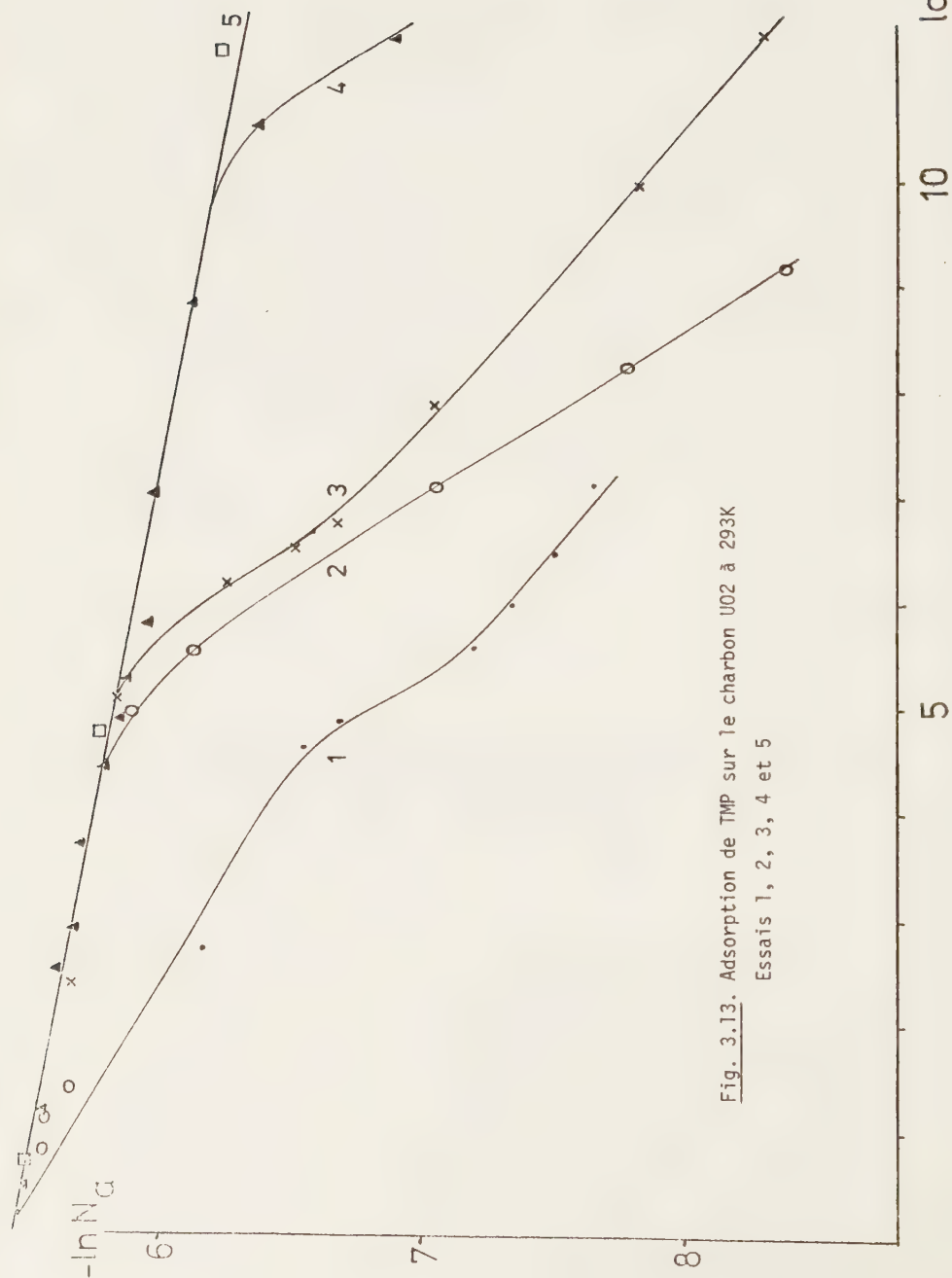


Fig. 3.13. Adsorption de TMP sur le charbon UO2 à 293K

Essais 1, 2, 3, 4 et 5

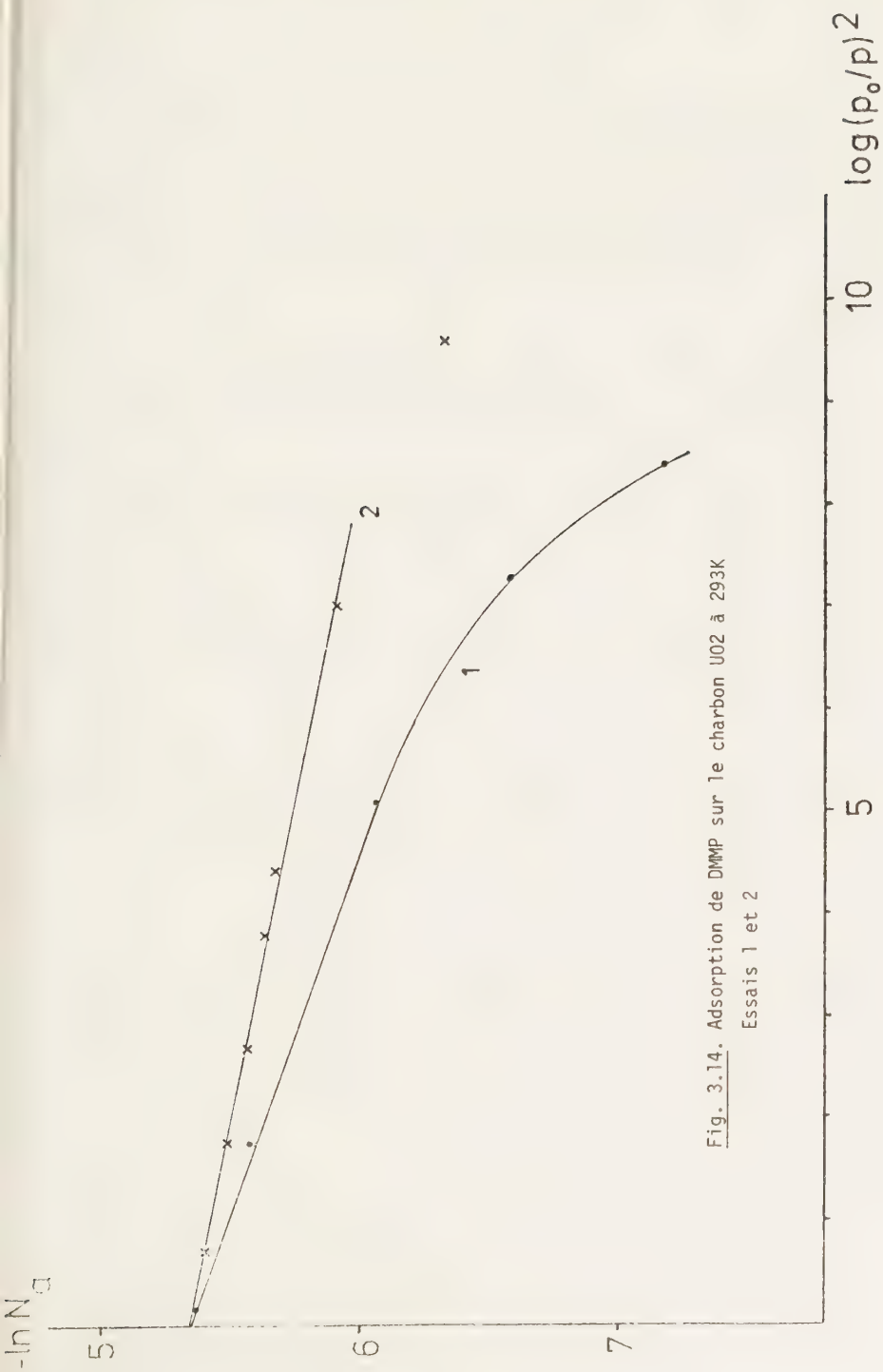
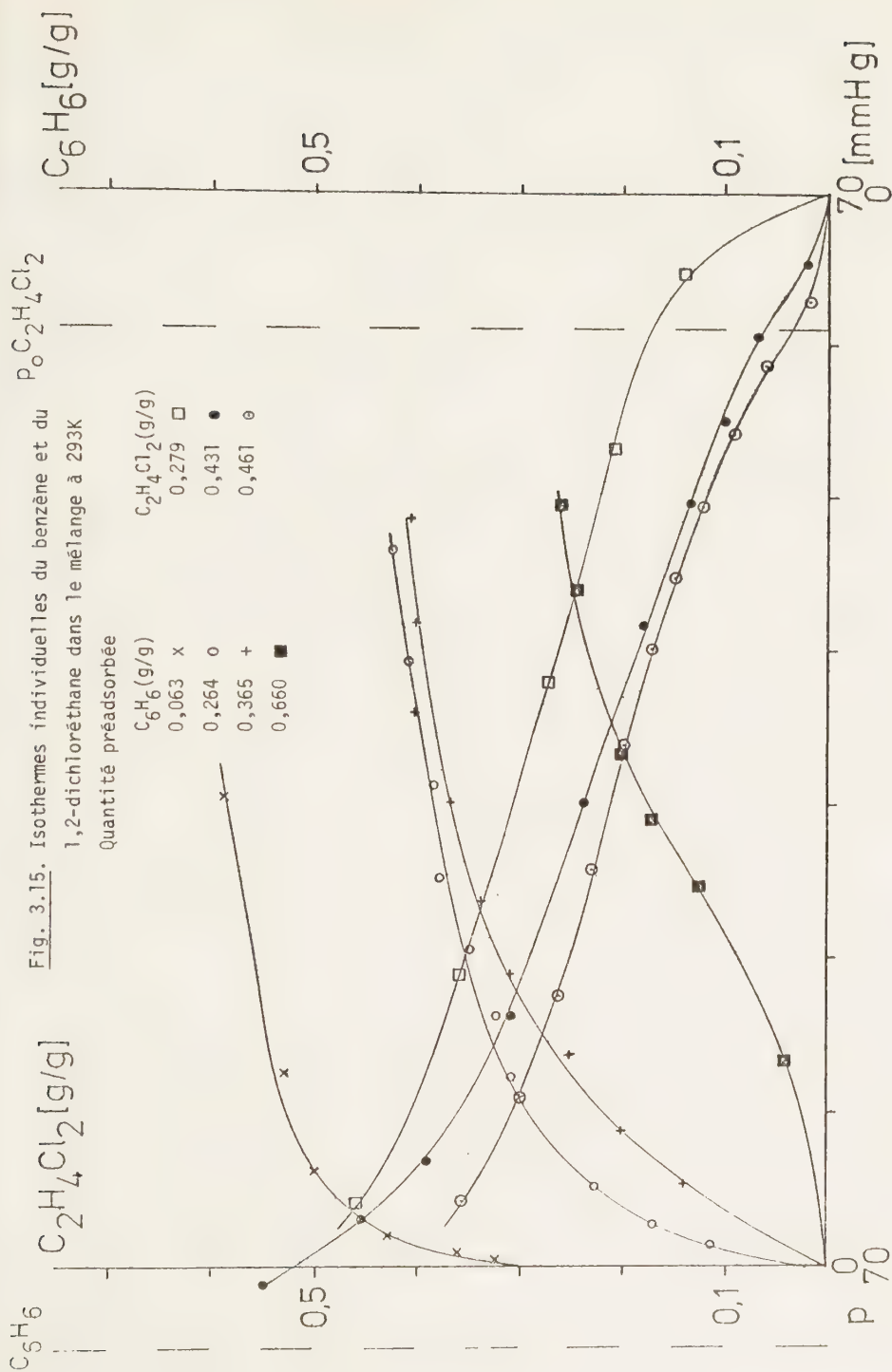


Fig. 3.14. Adsorption de DMMP sur le charbon UO₂ à 293K
Essais 1 et 2

consiste à adsorber un mélange de benzène et de 1,2-dichloréthane à 293 K, à des pressions relatives élevées ($0,1 < p/p_0 < 0,6$). Cet essai s'est révélé sans grand intérêt du point de vue des micropores, car l'échange n'a lieu qu'à la surface pour ces valeurs de p/p_0 . On remarque simplement que le 1,2-dichloréthane s'adsorbe préférentiellement au benzène (Fig. 3.15.

Dans la seconde série on a étudié l'adsorption de xénon et de protoxyde d'azote à 293 K sur le même charbon. Ce système offre davantage d'intérêt:

- 1) la température de 293 K est supérieure à $T_{cr}(Xe)$ mais inférieure à $T_{cr}(N_2O)$
- 2) l'adsorption binaire a lieu dans les micropores, les pressions relatives étant faibles
- 3) à cette température, le xénon et le protoxyde d'azote sont adsorbés individuellement dans les mêmes proportions comme le montre le tableau 3.6.
- 4) les poids moléculaires de Xe et N_2O sont assez différents pour permettre d'employer nos méthodes d'investigation. (En effet, si $PM_1 = PM_2$, l'analyse par les équations (2.1.) et (2.2.) devient impossible.)



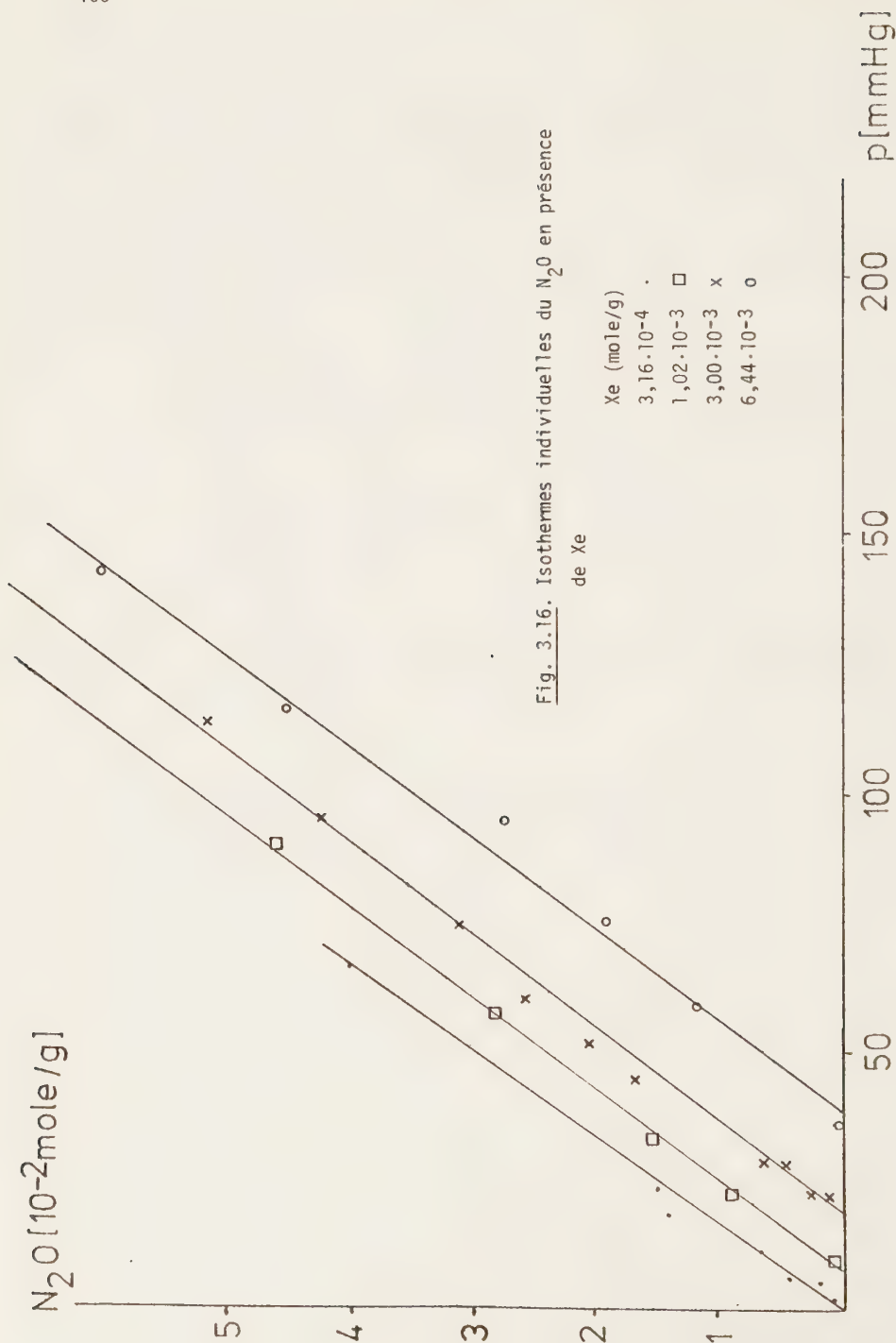


Fig. 3.16. Isothermes individuelles du N_2O en présence de Xe

T.3.6. B et W_0 pour le Xe et N_2O adsorbés individuellement sur UO_2

UO_2	$B \cdot 10^6 \text{ [K}^{-2}\text{]}$	$W_0 \text{ [cm}^3\text{/g]}$	$T \text{ [K]}$
Xe	0,66	0,33	293
N_2O	0,63	0,20	293

La figure 3.16. montre que les isothermes individuels dans les mélanges obtenus en introduisant dans une quantité fixe de Xe et en faisant varier celle de N_2O , sont parallèles. On peut en déduire que l'adsorption de mélanges à faible taux de remplissage se comporte comme la somme de deux adsorptions individuelles indépendantes. Cependant, nous formons des réserves, vu le peu de résultats expérimentaux. En effet, ceux-ci sont très difficiles à obtenir et sont entachés d'une erreur d'environ 6 à 10%. La méthode volumétrique-gravimétrique combinée employée ici, est à déconseiller parce que trop peu précise. Il serait souhaitable d'inclure un analyseur de la phase gazeuse utilisant soit les principes de la chromatographie soit ceux de la spectrographie de masse.

En conclusion, les études expérimentales sur l'adsorption binaire ne sont envisageables, avant tout, que sur des substrats de structures plus simples que les charbons actifs et à l'aide d'appareils plus sophistiqués. Le manque de sensibilité ne permet pas de déterminer exactement le temps nécessaire à l'équilibre, alors que cette information est primordiale dans le déroulement d'une expérience valable.

3.5. ADSORPTION DYNAMIQUE - POTENTIELS D'ADSORPTION

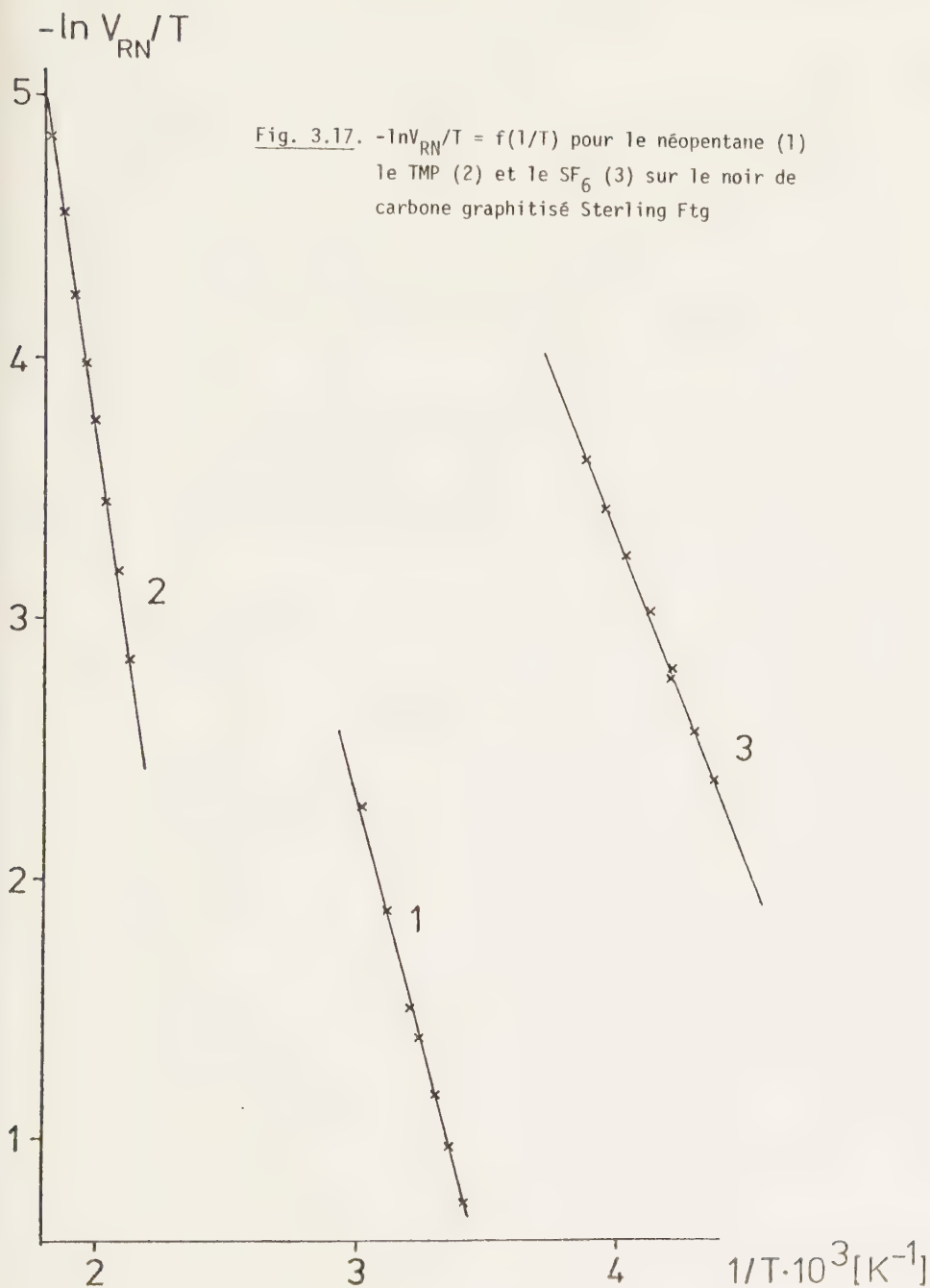
Suivant les études de BOUCHER et EVERETT [80], la chromatographie gaz-solide peut nous apporter quelques informations sur la structure fine des adsorbants par l'application d'un modèle théorique reliant l'interaction adsorbat-adsorbant au volume de rétention net V_{RN} .

La méthode expérimentale employée est celle destinée au calcul de la chaleur d'adsorption isostérique à recouvrement nul Q_0^{st} de KISELEV [64]. Pour nous familiariser avec cette technique, nous avons effectué quelques essais préliminaires en déterminant Q_0^{st} (rel.(1.10.)) du néopentane, du TMP et du SF_6 sur le Sterling Ftg. Le tableau 3.7. donne les détails expérimentaux et les résultats finals correspondant à la figure 3.17.

T. 3.7. Q_0^{st} du néopentane, du TMP et du SF_6 sur le noir de carbone graphitisé Sterling Ftg.

Néopentane

$T[K]$	$1/T \cdot 10^3 [K^{-1}]$	$t_R [s]$	$t_0 [s]$	$\Delta p [mmHg]$	$T_d [K]$	$V_{RN} [cm^3]$	$-\ln V_{RN}/T$
323,0	3,095	684	68,5	166	300	49,35	1,878
333,4	2,999	480	67	170	301	34,06	2,280
298,1	3,354	1596	73	156	301	113,41	0,966
308,0	3,246	1084	71	160	301	77,56	1,378
292,9	3,414	1962	74	154	301	138,10	0,751
302,8	3,302	1314	72	156	301	93,94	1,170
311,3	3,212	972	70,5	164	301	89,77	1,495



TMP

$T [K]$	$1/T \cdot 10^3 [K^{-1}]$	$t_R [s]$	$t_O [s]$	$\Delta p [mmHg]$	$T_d [K]$	$V_{RN} [cm^3]$	$- \ln V_{RN} / T$
472,2	2,117	295,2	52	210	302	27,50	2,842
483,7	2,067	223,2	51	206	302	19,93	3,186
493,5	2,026	182,4	50	210	302	15,66	3,450
547,2	1,827	78,6	46	214	303	4,25	4,857
533,6	1,874	90,6	57	216	303	5,53	4,567
523,7	1,909	108,0	48	216	303	7,49	4,246
513,5	1,947	127,2	49	216	303	9,59	3,980
504,1	1,984	147,0	49	216	303	11,74	3,759

SF₆

228,5	4,376	462,0	93,5	124	301	21,40	2,387
232,7	4,297	392,4	91,5	126	302	17,76	2,573
237,7	4,207	337,2	90	128	303	14,85	2,772
237,3	4,217	332,8	90	133	296	14,22	2,814
242,6	4,122	274,8	88	134	296	11,65	3,036
248,3	4,027	236,4	86	136	297	9,59	3,254
253,4	3,946	211,8	84	137	297	8,27	3,422
258,6	3,867	187,8	82,5	138	298	6,95	3,616

$$-Q_0^{st} (kJ/mole) - \Delta H_{liq} (kJ/mole)$$

Néopentane	30,50	23,63	[81]
TMP	58,06	46,11	[81]
SF ₆	21,31	16,54	[82]

Pour le néopentane, on remarque une bonne corrélation entre les résultats statiques de la figure 1.8. [72] et les valeurs du tableau ci-dessus.

Plusieurs charbons actifs ont été étudiés de cette manière afin de déterminer Q_0^{st} (rel. (1.10.)) et le potentiel d'adsorption ϕ_0 . Ce dernier a été calculé par l'équation (1.64.) au moyen d'un ordinateur.

Le tableau 3.8. reproduit les valeurs obtenues et l'on constate que la différence entre Q_0^{st} et ϕ_0 est voisine de $RT/2$ comme prévu pour le modèle de l'adsorption mobile à haute température.

T.3.8. ϕ_{0A} et Q_0^{st} pour différents gaz sur quelques charbons actifs

Gaz	T[K]	débit[ml/min]	nb mesures	$-\phi_{0A}$ [kJ/mole]	$-Q_0^{st}$ [kJ/mole]
F02					
Ar	323,2-473,6	5,17-5,25	11	13,03	14,84
N ₂	323,2-473,6	5,17-5,25	11	13,82	15,64
CH ₄	323,2-473,6	5,17-5,25	11	18,18	20,03
U02					
Kr	363,8-618,8	5,71-6,05	13	18,25	20,47
Xe	463,3-618,8	5,71-6,05	9	25,21	27,74
N ₂	343,2-484,3	5,71-6,05	7	14,21	16,09
CH ₄	343,2-618,8	5,71-6,05	14	18,21	20,35

Gaz	T [K]	débit [ml/min]	nb mesures	$-\Phi_{\text{OA}}$ [kJ/mole]	$-Q_{\text{O}}^{\text{st}}$ [kJ/mole]
Cal 12x40					
Kr	372,6-626,5	5,30-5,50	10	17,54	19,78
Xe	463,9-626,5	5,30-5,50	8	24,48	27,02
N ₂	372,6-626,5	5,30-5,50	10	14,45	16,61
CH ₄	372,6-626,5	5,30-5,50	10	17,79	20,03
MSC-V					
Ar	424,3-623,4	6,18-6,31	9	16,59	18,94
Kr	424,3-623,4	6,18-6,31	9	20,95	23,37
Xe	484,8-623,4	6,18-6,31	7	28,87	31,47
N ₂	424,3-623,4	6,18-6,31	9	17,35	19,73
CH ₄	424,3-623,4	6,18-6,31	9	21,15	23,57
CKW					
Ar	321,6-651,0	4,23-4,51	10	13,22	15,21
Kr	371,4-651,0	4,23-4,51	9	19,24	16,99
Xe	477,5-651,0	4,23-4,51	7	23,31	25,93
N ₂	321,6-651,0	4,23-4,51	10	13,85	15,87
B					
Ar	374,8-617,9	4,65-4,92	8	14,55	16,71
Kr	374,8-617,9	4,65-4,92	8	18,94	21,18
Xe	472,8-617,9	4,65-4,92	6	26,42	28,97
N ₂	374,8-617,9	4,65-4,92	8	14,96	17,13

Gaz	T [K]	débit [ml/min]	nb mesures	$-\phi_{oA}$ [kJ/mole]	$-Q_o^{st}$ [kJ/mole]
Extension					
Kr	645,7-404,15	4,65-4,92	16	-	20,71

Mélange U02 - MSC-V 50%-50% en W_o

Kr	398,5-688,2	4,90-5,00	17	20,43	22,88
Xe	463,4-688,2	4,90-5,00	14	27,73	30,40
N ₂	345,2-605,7	4,90-5,00	13	16,53	18,63
CH ₄	398,5-605,7	4,90-5,00	12	20,32	22,62

Mélange F.01 - B 50%-50% en W_o

Kr	392,0-664,4	4,90-5,00	13	18,50	20,87
Xe	473,8-677,7	4,90-5,00	11	25,50	28,18
N ₂	392,0-568,7	4,90-5,00	8	14,70	16,84
CH ₄	392,0-664,4	4,90-5,00	13	18,43	20,80

La largeur des pores est déterminée par le modèle de STOECKLI et EVERETT en comparant les valeurs du potentiel d'adsorption dans les micropores ϕ_{oA} aux valeurs correspondantes sur des noirs de carbone graphitisés très homogènes ϕ_{oG} . Ces dernières valeurs sont données dans le tableau 3.9.

T.3.9. ϕ_{oG} de différents gaz sur les noirs de carbone graphitisés

Gaz	$-\phi_{oG}$ [kJ/mole]	[ref.]
Ar	9,56	[83]
Kr	11,97	[84]

Gaz	$-\phi_{OG}$ [kJ/mole]	[ref.]
Xe	15,90	[85]
N ₂	9,85	[83]
CH ₄	12,33	[85]

Le tableau 3.10. récapitule l'ensemble des résultats pour les différents charbons cités plus haut [86] .

T.3.10. Largeur des pores L pour différents charbons actifs

Gaz	$-\phi_{OA}$ [kJ/mole]	ϕ_{OA}/ϕ_{OG}	L/Z_o^*	$L[\text{\AA}]$
		F02		
Ar	13,04	1,36	2,60	7,60
N ₂	13,82	1,40	2,55	7,75
CH ₄	18,18	1,47	2,48	7,68
		U02		
Kr	18,25	1,52	2,44	7,32
Xe	25,21	1,58	2,38	7,56
N ₂	14,21	1,44	2,50	7,60
CH ₄	18,21	1,47	2,48	7,68
		Ca1 12 x 40		
Kr	17,54	1,46	2,49	7,47
Xe	24,48	1,53	2,42	7,69
N ₂	14,45	1,47	2,48	7,53
CH ₄	17,79	1,44	2,53	7,81

Gaz	$-\Phi_{OA} [kJ/mole]$	Φ_{OA}/Φ_{OG}	L/Z_o^*	$L [\text{\AA}]$
MSC-V				
Ar	16,59	1,73	2,27	6,62
Kr	20,95	1,75	2,26	6,78
Xe	28,87	1,81	2,22	7,05
N ₂	17,35	1,76	2,25	6,84
CH ₄	21,15	1,74	2,28	7,06

CKW

Ar	13,22	1,38	2,58	7,53
Kr	19,24	1,40	2,56	7,81
Xe	23,31	1,60	2,36	7,08
N ₂	13,85	1,47	2,48	7,88

B

Ar	14,55	1,52	2,44	7,12
Kr	18,94	1,58	2,38	7,14
Xe	26,42	1,66	2,32	7,35
N ₂	14,96	1,52	2,44	7,42

Mélange UO₂-MSC-V 50%-50% en W_O

Kr	20,43	1,70	2,30	6,90
Xe	27,74	1,74	2,26	7,16
N ₂	16,53	1,67	2,32	7,05
CH ₄	20,32	1,64	2,34	7,23

Gaz	$-\phi_{oA}$ [kJ/mole]	ϕ_{oA}/ϕ_{oG}	$L Z_o^*$	$L(\text{\AA})$
Mélange F01-B 50%-50% en W_o				
Kr	18,50	1,54	2,41	7,23
Xe	25,50	1,60	2,36	7,48
N_2	14,70	1,49	2,46	7,48
CH_4	18,43	1,49	2,46	7,60

*les valeurs de Z_o ont été tirées de [80].

Le tableau 3.10. montre que L se situe entre 6,5 et 7,5 $\text{\AA}$ environ pour les molécules simples utilisées dans le présent travail. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par HANSEN et coll. [65], par BOUCHER et EVERETT [80] et par EVERETT et POWL [29] sur d'autres charbons actifs; ils correspondent aux pores dans lesquels le potentiel d'adsorption est le plus grand pour les molécules considérées mais ne coïncident pas forcément avec le maximum de la vraie distribution de pores. En plus ces valeurs indiquent une moyenne et ne donnent aucun renseignement sur la dispersion des grandeurs de pores. Cette circonstance est confirmée par les expériences faites sur les mélanges de charbon. La méthode est cependant assez sensible, puisque dans le cas du charbon MSC-V, un tamis moléculaire de 5 $\text{\AA}$, les valeurs de L sont nettement inférieures aux autres charbons. Indépendamment, les résultats de HOURIET [76] ont montré l'existence d'un système de pores de 6 - 7 $\text{\AA}$ derrière celui de 5 $\text{\AA}$. Ces différents résultats suggèrent également que le modèle de pores en forme de fentes est plus plausible sur le modèle de pores cylindriques de GURFEIN [27] donnant un rayon voisin de 4 - 5 $\text{\AA}$, valeur trop faible par rapport aux dimensions des molécules effectivement

adsorbées par ces charbons (néopentane, SF_6 par exemple).

La mise en équation (rel. 1.64.) des résultats expérimentaux de la GSC montre que la valeur de A , la surface spécifique des différents charbons, est en général plus faible que la valeur obtenue par la méthode du BET ou le développement de W_0 en monocouche (DKR). Cette différence, de l'ordre du 50%, peut s'expliquer en partie par l'approximation d'un potentiel du type (3-9) qui ne reflète pas la réalité. D'autre part, les propriétés de la surface étudiée dans le domaine de la loi de HENRY ne correspondent pas nécessairement à l'ensemble de la surface. Ce fait a été démontré par le travail de MORRISON et ROSS [87].

3.6. ISOTHERMES GSC

Dans le paragraphe précédent traitant des potentiels d'adsorption, la quantité d'adsorbat interagissant avec le solide est très faible et l'on admet que l'équilibre est instantané. Par contre, lors de l'injection de quantités plus substantielles de gaz dans la colonne (5 à 8 cm³ STP) on constate que les résultats sont influencés par différents paramètres comme le débit de gaz porteur, par exemple.

Si l'on utilise le xénon près de sa température critique comme adsorbat, on

remarque une très grande influence de la température et du débit sur la forme des isothermes. La comparaison des transformées de D-R montre une diminution de W_0 et B lorsque la température augmente et une augmentation quand le débit croît. Ces observations suggèrent d'une part la présence d'une distribution de pores et d'autre part une cinétique d'adsorption non négligeable. Les couples W_0 et B déterminés par GSC ont été comparés aux résultats provenant d'expériences gravimétriques. A même température, les grandeurs GSC sont inférieures pour autant que le débit soit faible (5-10 ml/min.)

Ces différences doivent dépendre de trois paramètres:

- 1) l'énergie d'adsorption dans les pores de dimension définie (interaction préférentielle pour une classe de pores, par exemple)
- 2) la cinétique d'adsorption (trop lente dans le cas des petits pores, pour des débits rapides)
- 3) la quantité injectée (influence encore peu claire).

Ces trois paramètres s'influencent mutuellement et l'évaluation exacte de chacun d'eux semble très difficile. Cependant, en considérant les résultats globalement on remarque que tous les couples W_0 , B provenant de la GSC se trouvent sur la courbe $W_0 = f(B)$ déterminée gravimétriquement (Fig. 3.18. et 3.19.), ce qui suggère que les conditions expérimentales influent simple-

ment sur les classes des pores mises à contribution lors de l'adsorption.

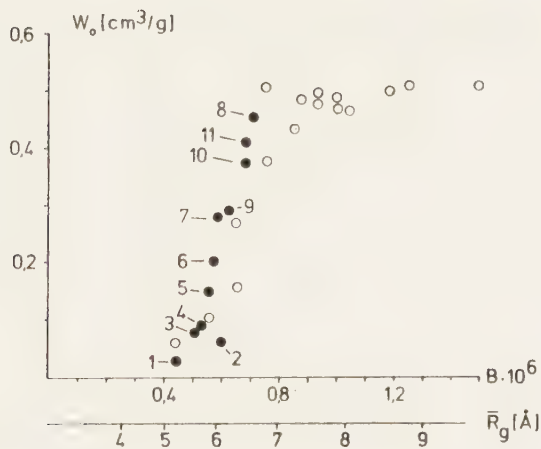


Fig. 3.18. Adsorption GSC (●) comparée à l'adsorption statique (○) sur le charbon UO2.

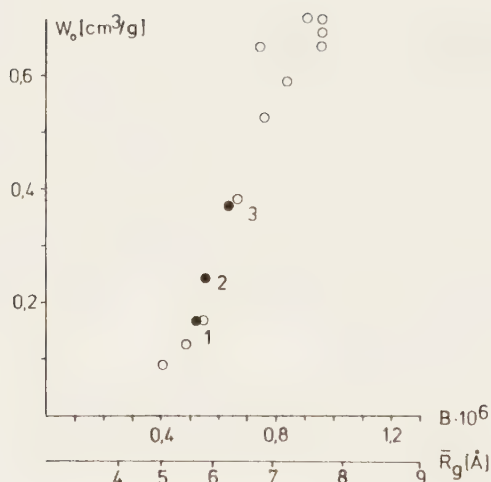


Fig. 3.19. Adsorption GSC (●) comparée à l'adsorption statique (o) sur le charbon F02.

Le tableau 3.11. résume les données GSC correspondant aux fig. 3.18. et 3.19.

T. 3.11. Valeurs de B et W_0 par GSC sur les charbons U02 et F02

U02					
Gaz	T [K]	no	$B \cdot 10^6$ [K ⁻²]	W_0 [cm ³ /g]	débit [ml/min]
néo-C ₅ H ₁₂	618	1	0,44	0,036	5
Ar	242,8	2	0,60	0,055	5

Gaz	T [K]	no	$B \cdot 10^6 [K^{-2}]$	$W_o [cm^3/g]$	débit [ml/min]
Xe	369	3	0,50	0,083	5
Xe	347	4	0,52	0,091	5
Xe	303	5	0,55	0,16	5
Xe	293	6	0,56	0,20	5
Xe	273	7	0,59	0,29	5
Xe	253	8	0,69	0,46	5
Xe	273	9	0,62	0,30	5
Xe	273	10	0,66	0,38	12,5
Xe	273	11	0,66	0,41	23

F02

Xe	343	1	0,51	0,18	5
Xe	323	2	0,56	0,25	5
Xe	273	3	0,63	0,38	5

Des essais effectués avec l'argon dans l'hélium et dans l'azote n'ont pas donné des résultats concluants. En effet, dans l'azote surtout, on remarque une compétitivité des gaz dans l'adsorption traduite par une plus faible chaleur d'adsorption isostérique Q_o^{St} (11,08 kJ/mole) comparée à celle dans l'hélium (15,45 kJ/mole).

3.7. ANALYSE FRONTALE

Les théories récentes (JONAS, DUBININ), susceptibles de prédire l'apparition d'une concentration C à la sortie d'une colonne adsorbante, dans des conditions de débit et de concentration initiale C_0 données, reposent sur le modèle d'une cinétique d'adsorption de premier ordre. La courbe d'élution ou du moins sa partie initiale devrait en être le reflet.

Nous avons donc analysé nos résultats en fonction de ce modèle en nous servant de l'équation proposée par JONAS [66].

$$t_b = (W_e/C_0 f) [W - (\rho_B \cdot f/k_v) \ln C_0/C_x] \quad (1.68.)$$

Cette étude a rapidement relevé des inconsistances, la constante k_v dépendant de toutes les variables du système. Ceci est contraire aux conclusions de JONAS, selon lesquelles k_v ne serait fonction que de l'adsorbat [66]. La raison en est l'empirisme de cette équation qui en limite fortement son utilisation.

Nous avons cependant pu faire un certain nombre d'observations utiles pour l'élaboration de nouvelles bases décrites plus loin. On a, en effet, constaté que

- 1) la représentation $t_b = f(W)$ donne une droite ce qui prouve que le front dans le solide se déplace à vitesse constante parallèlement au gaz porteur,

- 2) l'étalement du front est toujours le même à partir d'une quantité critique d'adsorbant. On en déduit que même pour des débits très faibles, la diffusion n'est pas aussi importante que l'on pourrait imaginer. Elle sera par conséquent négligée en première approximation,
- 3) l'étalement du front (grandeurs de C/C_0) dépend de C_0 , du débit, de la température, de la grosseur des grains et de la substance adsorbée.

Divers groupes de mesures ont été effectués en variant systématiquement les paramètres indiqués ci-dessus. Nous nous sommes limités à deux granulométries assez différentes, mais provenant de classes abondantes dans le charbon UO2. Le diamètre des grains est compris entre 0,71 - 0,84 mm et 1,41 - 1,50 mm avec des densités apparentes de $0,430 \pm 0,020$ et $0,455 \pm 0,014 \text{ g/cm}^3$ respectivement. Ces différentes expériences ont été séparées en six classes caractérisées de la manière suivante:

- 1) mesure avec C_6H_6 à très faible débit (10 ml/min) et des concentrations fortes
- 2) mesure avec CCl_4 à des débits moyens (100 - 200 ml/min) et à des concentrations fortes
- 3) mesure avec CCl_4 à des débits moyens à forts (200 - 700 ml/min) et à des concentrations faibles

- 4) mesure avec CCl_4 sur de petites quantités de charbon (0,4 - 1,5 g)
- 5) mesure avec CHCl_3 dans les conditions de 3)
- 6) mesure de reproductibilité avec CHCl_3 (estimation de l'erreur expérimentale)

Chaque classe comprend plusieurs séries contenant elles-mêmes dix mesures en général.

La valeur de C_0 est déterminée par la pression de vapeur de l'adsorbat à la température T_{cd} du condenseur. (Voir fig. 2.3.). En général les tables numériques ne les donnent pas avec une précision suffisante et par conséquent nous avons procédé nous-même à des mesures de pressions de vapeur pour les composés employés (sauf pour CH_2Cl_2). L'adsorbat gazeux est considéré comme un gaz parfait et C_0 est donné par la relation

$$C_0 = p \cdot v \cdot PM / 62400 T_C \quad (3.1.)$$

où p est la pression de vapeur en mm Hg, v est égal à 1 cm^3 , PM le poids moléculaire de l'adsorbat et T_C la température de la colonne.

Si la concentration C_0 est importante (voisine de la concentration de saturation à T_C), le débit doit être corrigé en fonction de l'apport

volumétrique dû à l'adsorbat.

Une autre correction intervient lorsque le débit devient important: en effet, il en résulte une différence de pression du gaz entre l'entrée et la sortie du détecteur (et non à l'intérieur du solide) qui engendre une diminution du débit à l'intérieur de la colonne.

Dans les tableaux qui suivent, certaines grandeurs méritent quelques commentaires quant à leur obtention. Dans une série donnée W_m pesé est la moyenne arithmétique des quantités d'adsorbat pesées par gramme de charbon une fois la saturation atteinte. W_m intégré est la masse d'adsorbat dans le solide, calculée par intégration de la courbe d'élution. Elle est aussi exprimée en gramme par gramme et représente également la moyenne des mesures de la série. L'erreur indiquée sur ces deux valeurs correspond à l'écart à la moyenne σ .

Les grandeurs W_e , W_c et k_v sont tirées des droites $t_b = f(w)$ par l'équation (1.68.). W_e , la capacité de saturation devrait correspondre à W_m pesé ou W_m intégré; W_c est la masse critique de charbon et k_v la constante cinétique du phénomène.

Classe 1

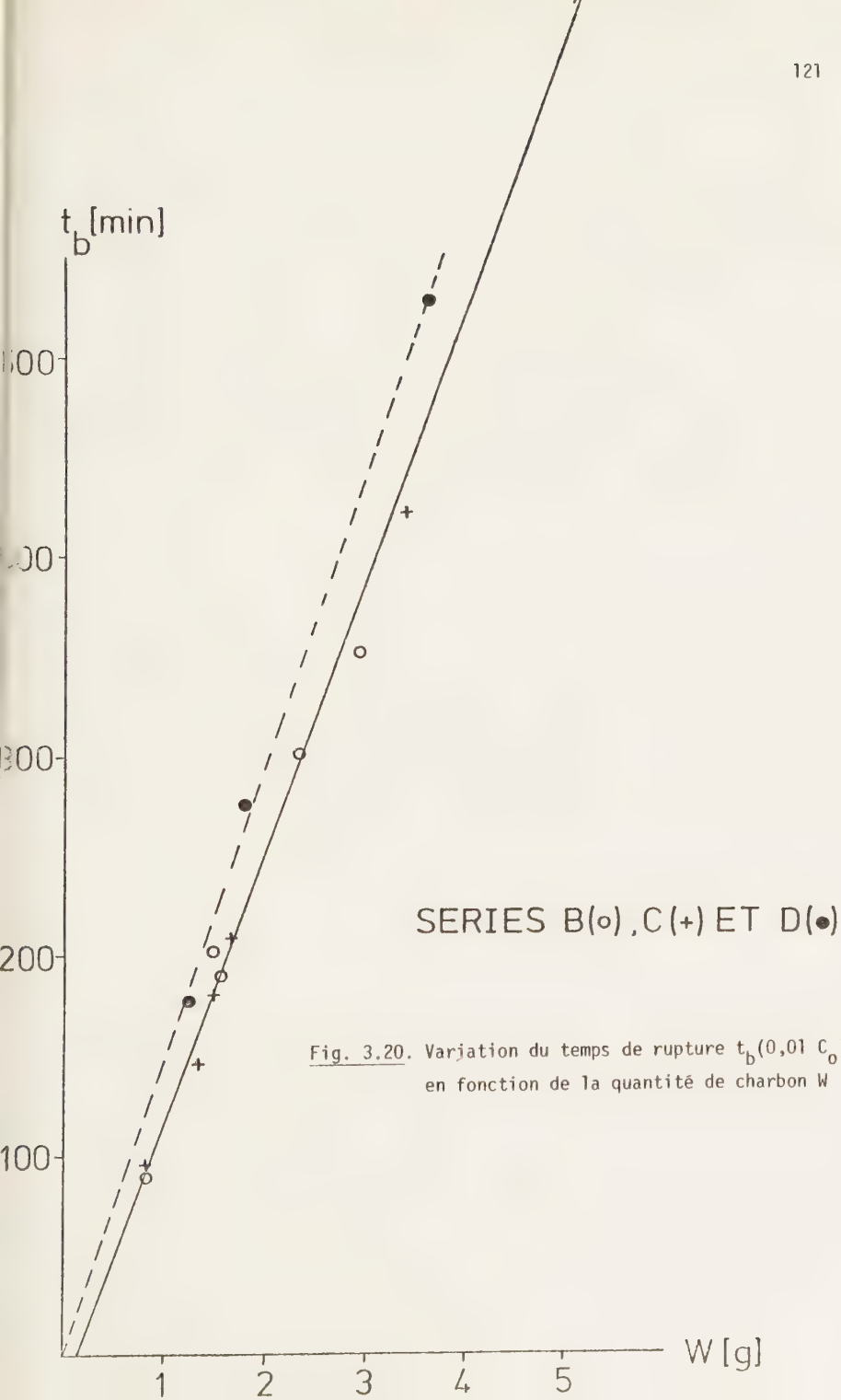
Elle comprend les séries B, C et D effectuées en adsorbant du benzène. Le tableau 3.12. en résume les principales données expérimentales.

T. 3.12. Résultats des séries B, C et D.

Benzène	B	C	D
Granulométrie mm	1,0-1,5	0,84-1,00	< 0,35
Surface cellule (cm ²)	3,27	3,27	3,27
Débit (ml/min)	10	10	10
Vitesse linéaire (cm/sec)	0,051	0,051	0,051
T _{cd} (°C)	17	17	17
C ₀ (g/cm ³)	2,78·10 ⁻⁴	2,78·10 ⁻⁴	2,78·10 ⁻⁴
T _c (°C)	23	23	23
W _m pesé (g/g)	0,44 [±] 0,03	0,45 [±] 0,04	0,52 [±] 0,04
W _m intégré (g/g)	0,45 [±] 0,03	0,43 [±] 0,04	0,49 [±] 0,04
Nb. mesures significatives	6	6	3
W _e (g/g) (B+C)	0,404		
W _c (g/g) (B+C)	0,149		
k _v (min ⁻¹)	139		
W ₀ (DR) (g/g) à 293 K	0,43		

La figure 3.20. représente la fonction $t_b(0,01 C_0) = f(W)$ pour les séries B, C et D. On remarque une similitude entre les séries B et C malgré la différence de granulométrie. Par contre, pour le plus faible diamètre de grains l'adsorption est plus forte, ce qui sera confirmé par des mesures ultérieures.

Les valeurs W_m pesé et W_m intégré sont plus grandes que W₀, ce qui suppose



une contribution supplémentaire due soit aux pores de transition soit aux macropores du fait que la concentration C_0 est très proche de la saturation (possibilité de condensation capillaire).

Les caractéristiques importantes sont d'une part la linéarité de la fonction $t_b = f(W)$ qui démontre que, même à de très faibles débit, il n'y a pas diffusion appréciable du front et d'autre part la différence d'adsorption entre deux granulométries assez éloignées.

Classe 2

Elle englobe les séries E, F, G et H qui groupent les premiers essais avec le CCl_4 . Ces séries n'offrent pas d'intérêt particulier et confirment les observations faite sur les séries B, C et D. Elles ont d'ailleurs été effectuées dans des conditions expérimentales similaires, seul le débit ayant été notablement augmenté comme le montre le tableau 3.13.

I. 3.13. Résultats des séries E, F, G et H.

CCl_4	E	F	G	H
Granulométrie (mm)	1,41-1,50	1,41-1,50	0,71-0,84	0,71-0,84
Surface cellule (cm^2)	3,27	3,27	3,27	3,27
Débit (ml/min)	110	220	220	110
Vitesse linéaire (cm/sec)	0,561	1,122	1,122	0,561
T_{cd} ($^{\circ}\text{C}$)	17	17	17	17
C_0 (g/cm^3)	$6,44 \cdot 10^{-4}$	$6,51 \cdot 10^{-4}$	$6,51 \cdot 10^{-4}$	$6,55 \cdot 10^{-4}$

	E	F	G	H
$T_c (^{\circ}\text{C})$	25	22	22	20
W_m pesé (g/g)	$0,723 \pm 0,012$	$0,756 \pm 0,012$	$0,798 \pm 0,018$	$0,782 \pm 0,017$
W_m intégré (g/g)	$0,728 \pm 0,012$	$0,765 \pm 0,014$	$0,820 \pm 0,025$	$0,782 \pm 0,014$
$W_{mp}/W_{mi} \%$	99,3	98,8	97,3	100
Nb. mesures significatives	10	10	10	10
W_e (g/g)	0,722	0,712	0,801	0,788
W_c (g)	0,369	0,465	0,437	0,267
k_v (min^{-1})	624	991	996	816

Classe 3

Dans celle-ci, on trouve les séries I, J, K, L, O, P, U et V qui offrent davantage d'intérêt car les résultats sont obtenus avec une concentration C_0 correspondant à $p/p_0 \cong 0,1$ à $0,2$. On élimine donc les phénomènes parasites dus à la condensation capillaire. Le débit a encore été augmenté.

Le tableau 3.14. récapitule les principaux résultats de ces séries.

En étudiant la figure 3.21. représentant la fonction $t_b = f(W)$ pour les séries U et V, on remarque que la fonction s'incurve aux alentours de W_c . Ce phénomène nous a paru intéressant à étudier en utilisant de faibles quantités de charbon et des vitesses linéaires plus importantes. Ces essais sont groupés dans les séries M, N, Q, R, S et T de la classe 4 et les résultats sont donnés dans le tableau 3.15. et la figure 3.22.

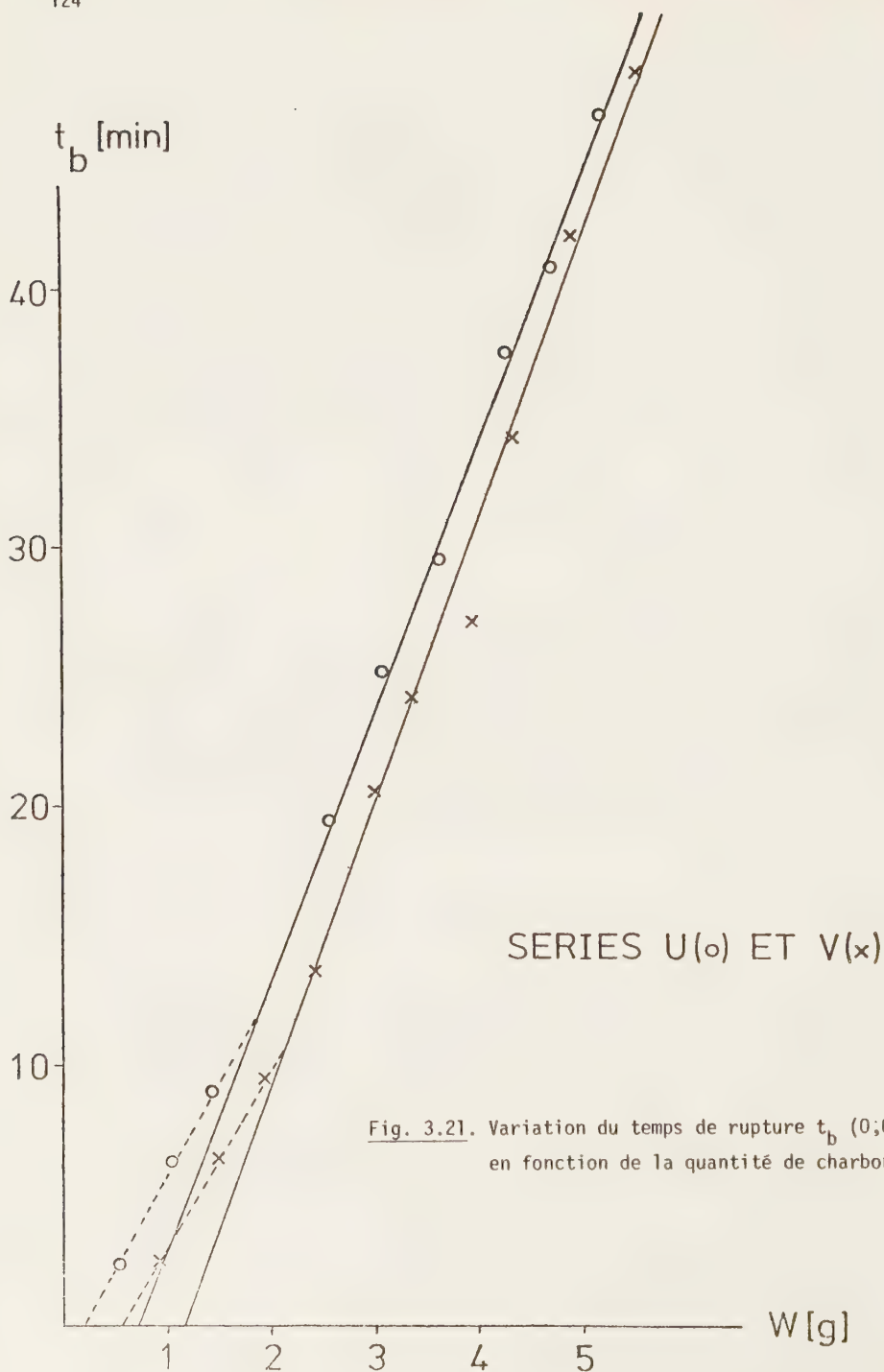


Fig. 3.21. Variation du temps de rupture t_b ($0,01 C_0$) en fonction de la quantité de charbon W

T. 3.14. Résultats des séries I, J, K, L, O, P, U et V

CCl ₄	I	J	K	L	O	P	U	V
Granulométrie (mm)	0,71-0,84	1,41-1,50	1,41-1,50	0,71-0,84	0,71-0,84	1,41-1,50	0,71-0,84	1,41-1,50
Surface cellule (cm ²)	3,27	3,27	3,27	3,27	3,27	3,27	3,27	3,27
Débit (ml/min)	200	200	387	387	384	384	722	722
Vitesse linéaire (cm/sec)	1,019	1,019	1,973	1,973	1,958	1,958	3,683	3,682
T _{Cd} (°C)	-10,0	-10,0	-10,0	-10,0	-20,0	-20,0	-20,0	-20,0
C _O (g/cm ³)	1,54·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻⁴	8,36·10 ⁻⁵	8,44·10 ⁻⁵	8,47·10 ⁻⁵	8,44·10 ⁻⁵
T _C (°C)	24	24	24	25	22	19	18	19
W _m pesé (g/g)	0,678 ±0,009	0,646 ±0,015	0,647 ±0,017	0,665 ±0,014	0,662 ±0,028	0,624 ±0,013	0,643 ±0,018	0,626 ±0,018
W _m intégré (g/g)	0,691 ±0,017	0,655 ±0,016	0,657 ±0,028	0,681 ±0,018	0,656 ±0,011	0,627 ±0,018	0,661 ±0,016	0,619 ±0,015
W _{mp} /W _{mi} %	98,1	98,6	98,4	97,6	100,9	99,4	97,2	101,1
Nb.mesures significatives	11	10	8	10	10	10	10	10
w _e (g/g)	0,686	0,664	0,613	0,662	0,631	0,589	0,628	0,652
w _C (g)	0,395	0,638	0,607	0,487	0,406	0,524	0,707	1,176
k _v (min ⁻¹)	1002	656	1335	1573	1872	1535	2022	1286

T. 3.15. Résultats des séries M, N, Q, R, S et T

CCl_4	M	N	Q	R	S	T
Granulo- métrie (mm)	0,71-0,84	1,41-1,50	1,41-1,50	0,71-0,84	0,71-0,84	1,41-1,50
Surface cel- lule (cm^2)	0,785	0,785	0,785	0,785	0,785	0,785
Débit (ml/ min)	387	387	384	384	722	722
Vitesse liné- aire (cm/sec)	8,216	8,216	8,153	8,153	15,33	15,33
T_{cd} ($^{\circ}\text{C}$)	-10,0	-10,0	-20,0	-20,0	-20,0	-20,0
C_0 (g/cm^3)	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	21	22	17	17	17	17
W_m pesé (g/g)	0,691 $\pm 0,030$	0,638 $\pm 0,020$	0,650 $\pm 0,020$	0,659 $\pm 0,015$	0,660 $\pm 0,014$	0,631 $\pm 0,019$
W_m intégré (g/g)	0,669 $\pm 0,015$	0,645 $\pm 0,016$	0,662 $\pm 0,023$	0,675 $\pm 0,020$	0,667 $\pm 0,020$	0,648 $\pm 0,011$
$W_{\text{mp}}/W_{\text{mi}} \%$	103,2	98,2	98,1	97,6	98,9	97,3
Nb. mesures significatives	4	4	5	5	3	5
W_e (g/g)	0,663	0,685	0,586	0,657	0,572	0,500
W_c (g)	0,234	0,377	0,259	0,115	0,219	0,209
k_v (min^{-1})	3274	2150	3106	6612	6528	3161

En comparant les résultats de toutes les séries, on constate une bonne corrélation entre W_m pesé et W_m intégré, le rapport moyen étant de 98,8%. Ce fait prouve la consistance des différentes constantes expérimentales et



la fiabilité de la méthode. Quant aux valeurs W_e , elles ne correspondent pas tout à fait à W_m pesé ou à W_m intégré. La raison peut en être le nombre limité de mesures dans une série et les perturbations inévitables dans l'avance du front. (Voir les mesures de reproductibilité).

Les grandeurs W_c et k_v varient avec tous les paramètres et ne peuvent, dans tous les cas, être comparées aux résultats de JONAS [66] qui donne pour k_v (CCl_4) la valeur de 4000 min^{-1} .

En conclusion il apparaît que le phénomène ne peut être valablement traduit par l'équation (1.68.) ou ses variantes. Le fait de négliger l'interaction adsorbat-adsorbant décrite par l'isotherme d'adsorption et de ne considérer qu'une cinétique nous semble être une description incomplète de la réalité.

Pour cette raison, une nouvelle approche est proposée, qui tient mieux compte du phénomène et qui inclut dans l'élution frontale les principes fondamentaux de la chromatographie et de l'équation de l'isotherme.

La relation de base est la conservation de l'adsorbat exprimée par le bilan de masse

$$-U_0 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t = \epsilon \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x + \rho_b \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_x \quad (1.65.)$$

où $\epsilon = V_{\text{vide}} / V_{\text{échantillon}}$

En outre, on postule que la relation entre la concentration dans la phase gazeuse c et la quantité de matière adsorbée c_a dans un élément de solide Δx est donnée par l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH

Les premiers résultats obtenus par une simulation sur ordinateur ont montré qu'en introduisant les valeurs de B et W_0 statiques dans les opérations, le modèle ne correspond que partiellement à la réalité. Par conséquent, un facteur k_c tenant compte de la cinétique d'adsorption a été introduit, Il est défini par

$$\left(\frac{\partial c_a}{\partial t}\right)_x \text{ ou } \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_x = k_c (c(t) - c^*(t)) \quad (3.2.)$$

où $c(t)$ et $c^*(t)$ représentent les concentrations réelles et idéales de la phase gazeuse dans l'adsorbant Δx .

Pour exprimer les phénomènes de façon plus compréhensible, supposons un élément d'adsorbat Δx dans le flux de gaz. La quantité adsorbée réellement sur cet échantillon ZN_2 (IG) en g/g est égale à la quantité adsorbée idéalement $ZN(C^*)$ en g/g multipliée par un facteur constant ZKN ou $(1-ZKN)$ (tout dépend de l'état final). Ce facteur représente l'écart constant entre la situation réelle et idéale. Son influence sur la courbe d'élution est illustrée par la figure 3.23. Les quantités adsorbées et les concentrations en phase gazeuse sont reliées par

$$ZN(C^*) - ZN_2(IG) = (C(t) - C^*(t)) V \cdot \Delta t / \Delta g \quad (3.3.)$$

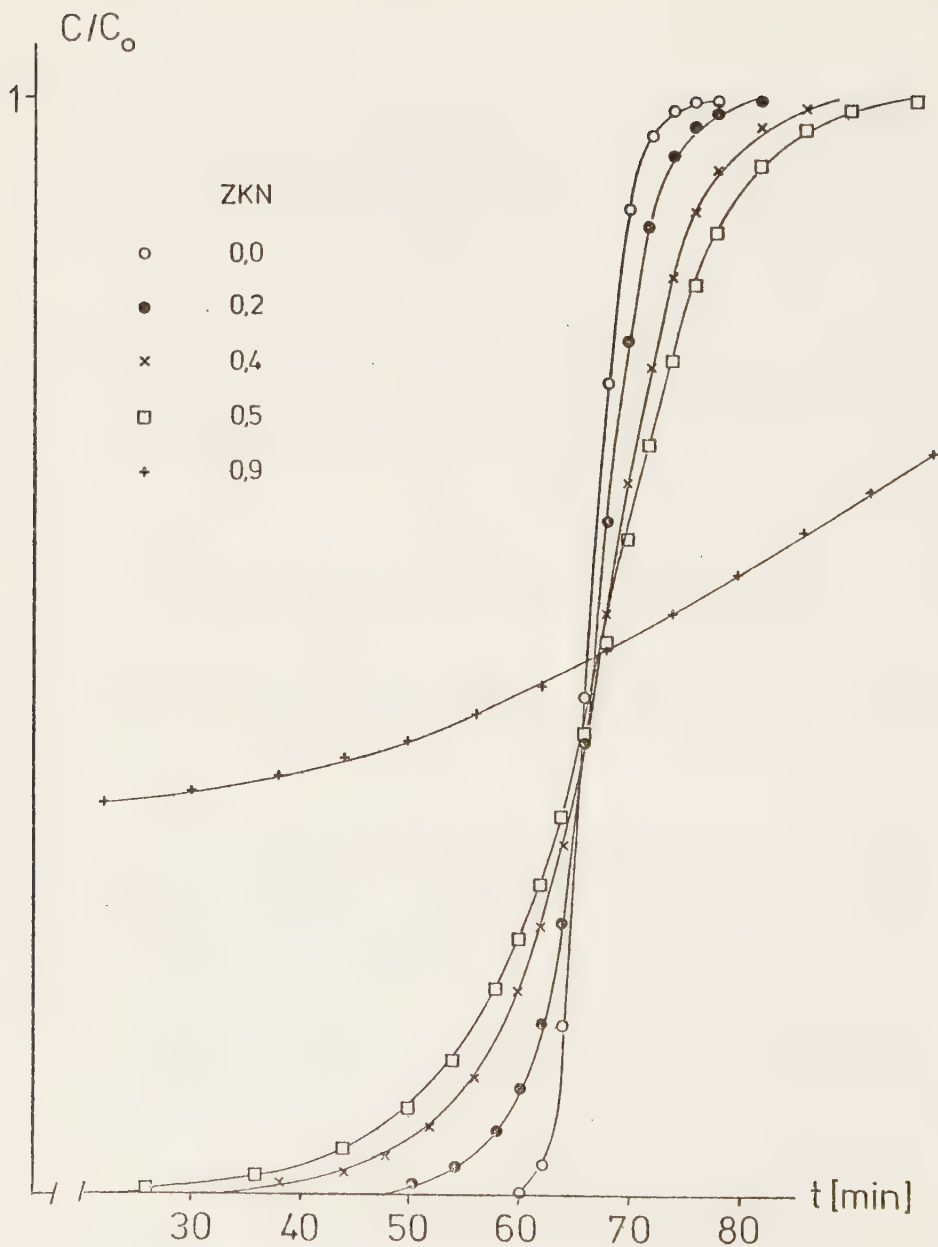


Fig. 3.23. Influence du ZKN sur l'allure de la courbe d'élution

et en introduisant le facteur ZKN on obtient

$$(1-ZKN) (ZN(C^*)-ZN2(IG)) = k_c (C(t)-C^*(t)) \cdot \Delta t$$

d'où

$$ZKN = V/k_c \Delta g + V \quad (3.4.)$$

Dans notre simulation k_c est préféré à ZKN puisqu'il se rapporte à la phase gazeuse; en effet, le but du programme est de calculer la courbe d'élution à la sortie de la colonne et non pas le gradient de la phase adsorbée. D'après nos essais les plus récents, k_c serait fonction du coefficient de diffusion, du nombre de REYNOLDS et du diamètre moyen des particules de charbons.

$$k_c = k_{co} D^n \cdot N_{Re}^m d_p^r \quad (3.5.)$$

Parallèlement, on a constaté que les valeurs de B et de W_0 tirés des séries avec CCl_4 ne correspondent pas à celles tirées des isothermes d'adsorption statique. Les tableaux 3.16. et 3.17. montrent une différence assez nette pour les deux granulométries. Ces valeurs ont été introduites dans le programme de l'ordinateur permettant de calculer les courbes d'élution théoriques. Les résultats correspondant aux séries I, P, R, T et V sont reproduits dans les figures 3.24, 3.25, 3.26, 3.27 et 3.28. On remarquera une bonne corrélation ce qui permet d'espérer des résultats

T. 3.16. Tableau récapitulatif des données d'équilibre provenant des mesures dynamiques

CCl ₄ U02 0,71-0,84 mm										
Série	C ₀ (mg/m ³)	-T (°C)	p/p ₀ (-)	ρ (g/cm ³)	W _m pesé (g/g)	W _m intégré (g/g)	$\overline{W}_m$ (g/g)	W _m retour (g/g)	Δ W _m (g/g)	Δ W _m (%)
I	154.000	24	0,169	1,5870	0,678	0,691	0,685	0,674	-0,011	-1,61
L	154.000	24	0,169	1,5870	0,665	0,681	0,673	0,674	+0,001	+0,15
M	156.000	21	0,186	1,5926	0,691	0,669	0,680	0,681	+0,001	+0,15
O	83.600	21	0,0998	1,5926	0,662	0,656	0,659	0,651	-0,008	-1,21
R	85.000	17	0,126	1,6002	0,659	0,675	0,667	0,668	+0,001	+0,15
S	85.000	17	0,126	1,6002	0,66	0,67	0,665	0,668	+0,003	+0,45
U	85.000	17	0,126	1,6002	0,643	0,661	0,652	0,668	+0,016	+2,45
					10 ⁶ ·B	1,315	1,221	(β _{CCl₄} = 1,05)		
					W ₀ (cm ³ /g)	0,450	0,449	↗ 0,450		
					B statique: 1,17·10 ⁻⁶					
					W ₀ statique: 0,737 (g/g) à 293 K					

T.3.17. Tableau récapitulatif des données d'équilibre provenant des mesures dynamiques

CCl₄ U02 1,41-1,50 mm

Série	C ₀ (mg/m ³)	T (°C)	p/p ₀ (-)	ρ (g/cm ³)	W _m pesé (g/g)	W _m intégré (g/g)	W _m (g/g)	W _m retour (g/g)	Δ W _m (g/g)	(%)
J	154.000	24	0,169	1,5870	0,646	0,655	0,651	0,646	-0,005	-0,77
K	154.000	24	0,169	1,5870	0,647	0,657	0,652	0,646	-0,006	-0,92
N	156.000	22	0,186	1,5910	0,638	0,645	0,642	0,653	+0,011	+1,71
P	84.400	19	0,114	1,5964	0,624	0,627	0,626	0,631	+0,005	+0,80
Q	85.000	17	0,126	1,6002	0,650	0,662	0,656	0,639	-0,017	-2,59
T	85.000	17	0,126	1,6002	0,631	0,648	0,640	0,639	-0,001	-0,16
V	85.000	19	0,115	1,5964	0,626	0,619	0,623	0,632	+0,009	+1,44

(β_{CCl₄} = 1,05)

10⁶.B 1,230 1,627 1,422
W₀ (cm³/g) 0,429 0,444 0,436

10⁶.B statique: 1,17

W₀ statique: 0,737 (g/g) à 293 K

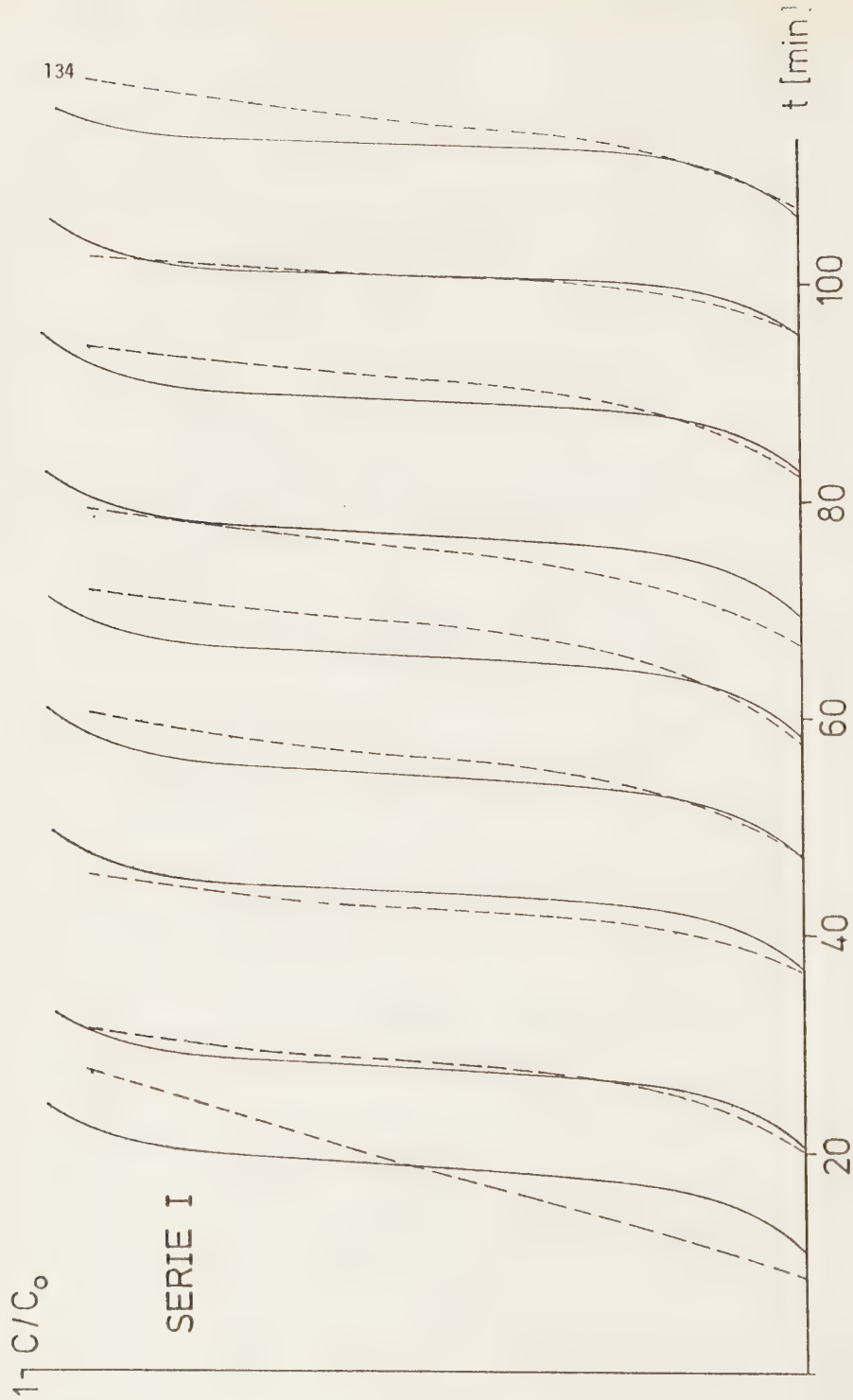


Fig. 3.24. Comparaison des résultats théoriques (—) et expérimentaux (---) pour la série I

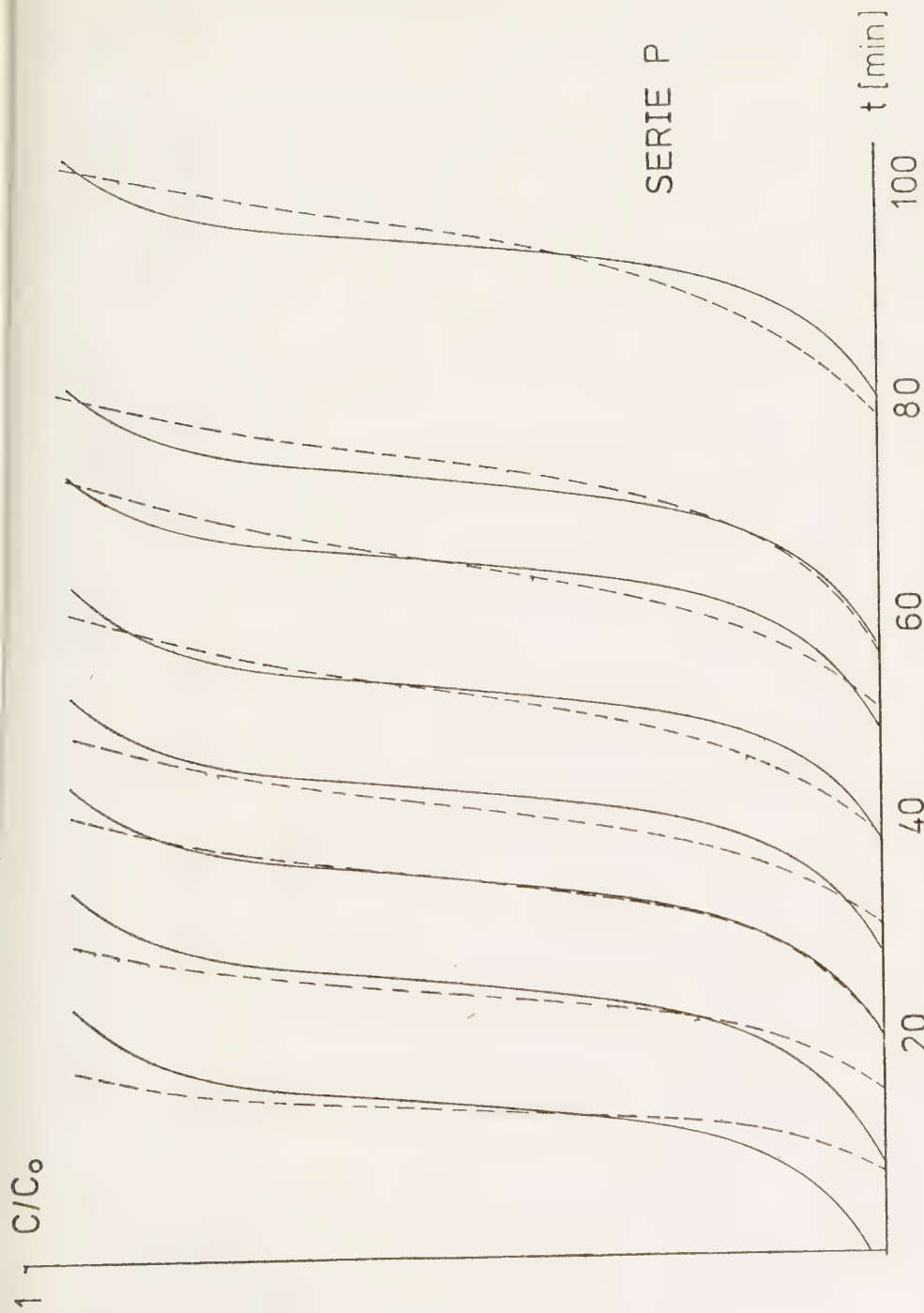


Fig. 3.25. Courbes d'élution théoriques (—) et expérimentales (---) pour la série P

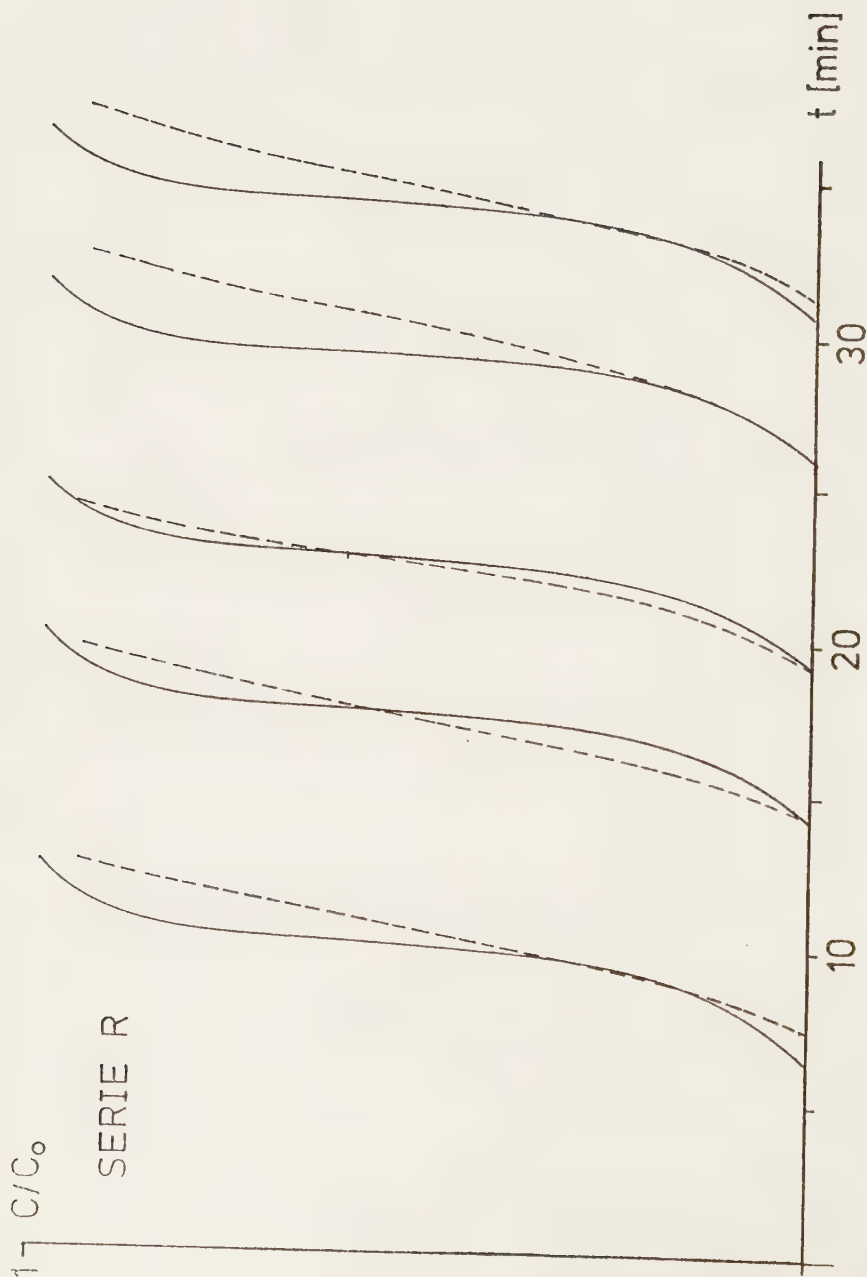


Fig. 3.26. Résultats calculés (—) et expérimentaux (---) pour la série R

C/C_0

SERIE T

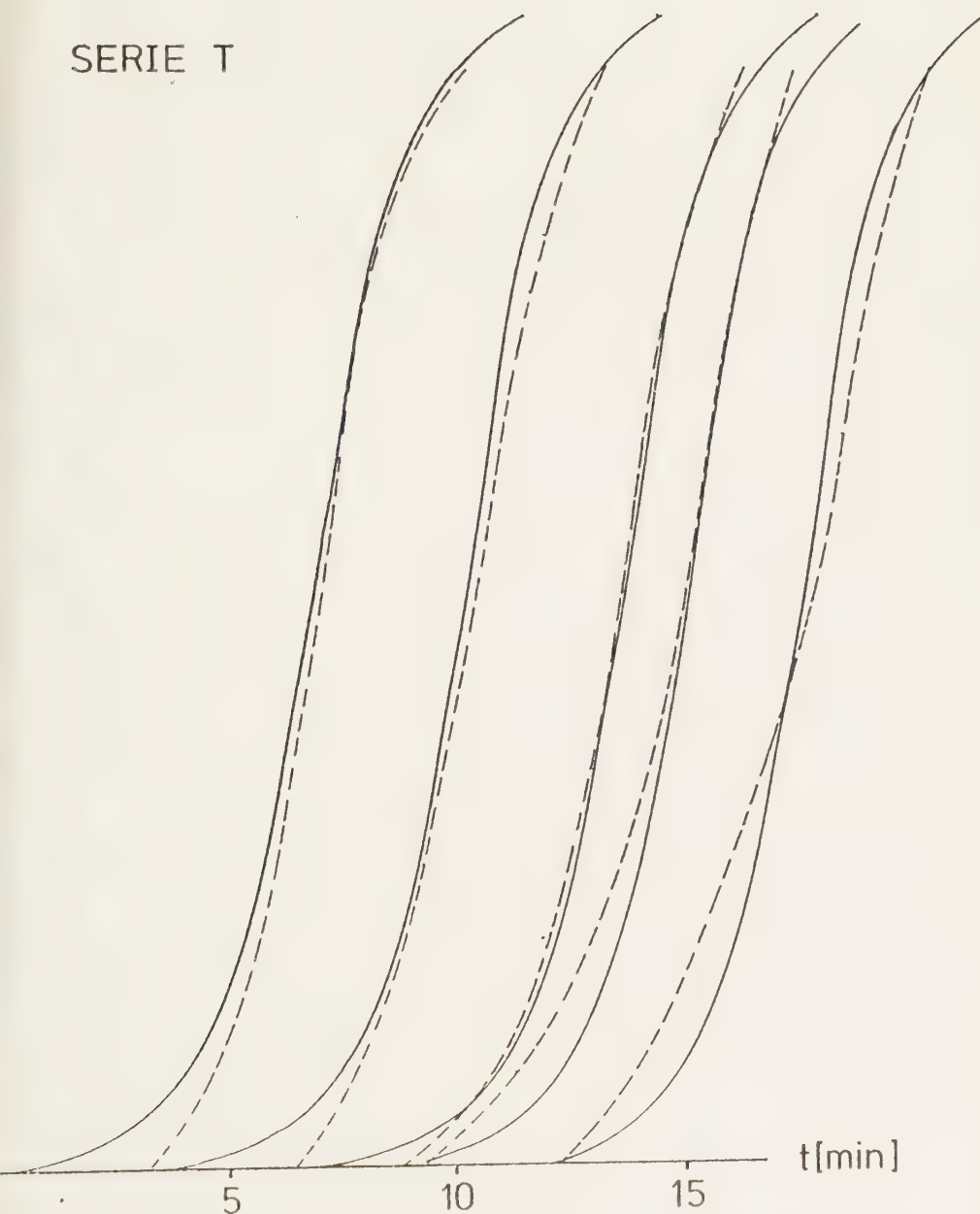


Fig. 3.27. Courbes d'élution théoriques (—) et expérimentales (---) de la série T

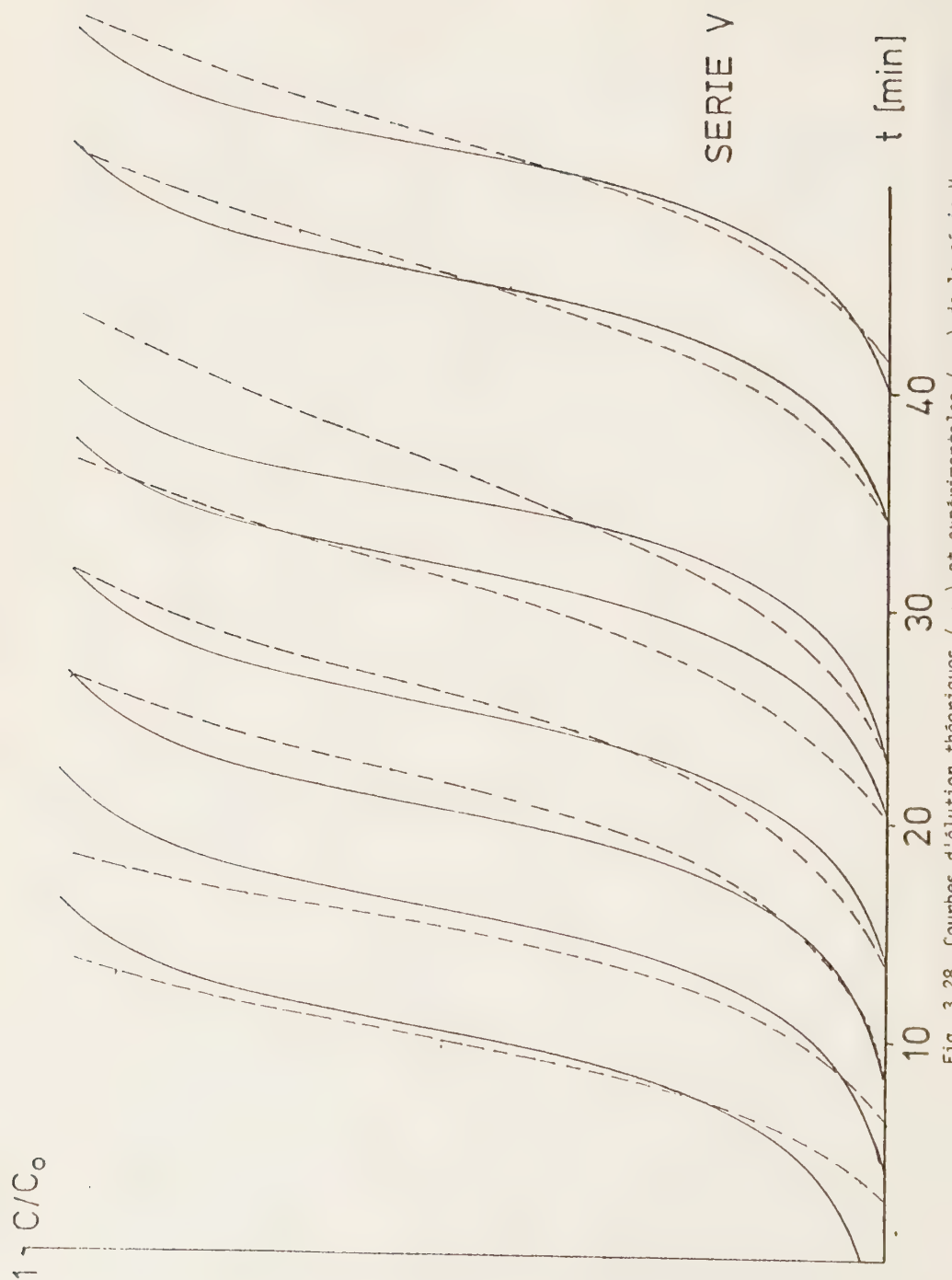


Fig. 3 28 Courbes d'élution chromatographique (—) et expérimentales (---) de la résine

favorables pour l'extension à d'autres situations.

Classe 5

Les séries W et X correspondent à l'adsorption de CHCl_3 sur le charbon UO2, à des concentrations relatives plus faibles que pour CCl_4 . Le tableau 3.18. récapitule les conditions expérimentales de ces deux séries.

T. 3.18. Résultats des séries W et X

CHCl_3	W	X
Granulométrie (mm)	0,71-0,84	1,41-1,50
Surface cellule (cm^2)	3,27	3,27
Débit (ml/min)	384	384
Vitesse linéaire (cm/sec)	1,958	1,958
T_{cd} ($^{\circ}\text{C}$)	-30,5	-30,5
C_0 (g/cm^3)	$6,24 \cdot 10^{-5}$	$6,24 \cdot 10^{-5}$
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	17	17
W_m pesé (g/g)	$0,577 \pm 0,014$	$0,568 \pm 0,015$
W_m intégré (g/g)	$0,589 \pm 0,023$	$0,579 \pm 0,032$
$W_{\text{mp}}/W_{\text{mi}}$ %	97,9	98,1
Nb. mesures significatives	9	9
B statique	$1,22 \cdot 10^{-6}$	
W_0 statique (g/g) à 293 K	0,728	

Les figures 3.29. et 3.30. donnent les résultats expérimentaux comparés aux courbes calculés. On remarque que pour la série X, la méthode de calcul doit encore être améliorée. Il faut d'ailleurs préciser que par

SERIE W

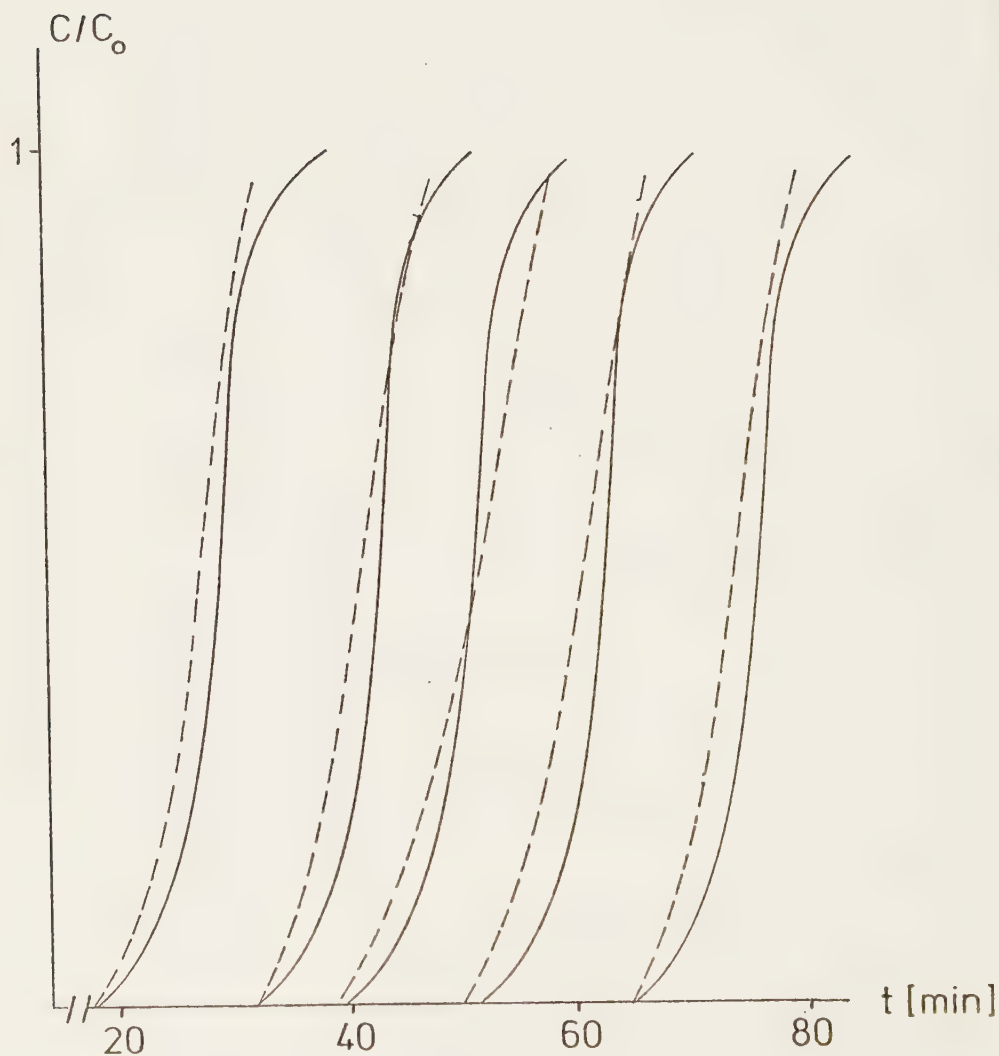


Fig. 3.29. Elution théorique (—) et expérimentale (---) de CHCl_3 groupé de la série W

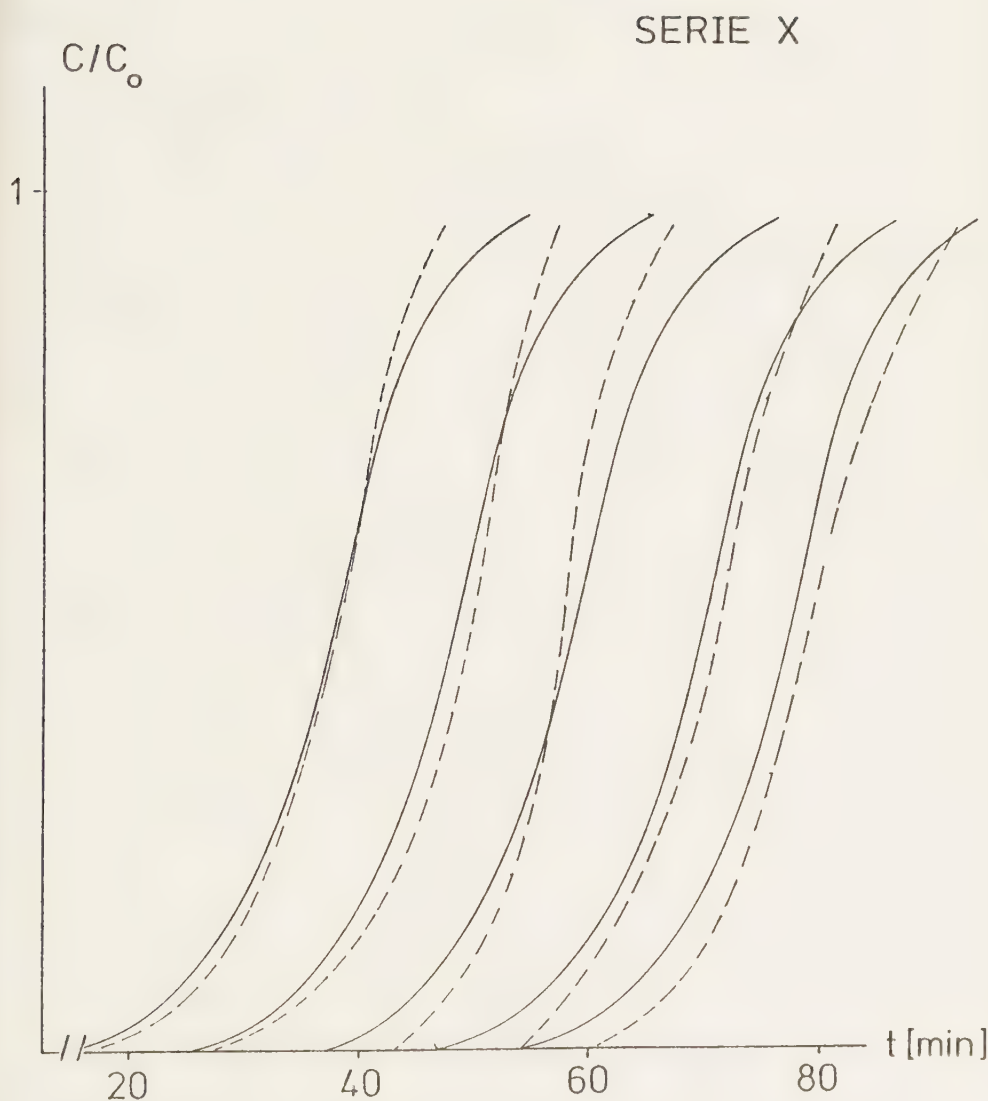


Fig. 3.30. Courbes d'élution théoriques (—) et expérimentales (---) de la série X

manque de données expérimentales, le traitement décrit dans les tableaux 3.16. et 3.17. n'a pas pu être entrepris pour le CHCl_3 et que ce sont les valeurs statiques qui ont été introduites dans le programme.

Nous avons d'ailleurs constaté les limites actuelles des possibilités de calcul en étudiant l'adsorption de CH_2Cl_2 à 313 K dans des conditions similaires. Les courbes d'élution expérimentales et théoriques ne sont que partiellement superposables, ce qui suggère que différents facteurs comme k_c , B et W_0 doivent encore être ajustés suivant les circonstances qu'il reste à déterminer.

Cependant, une estimation de l'erreur expérimentale est nécessaire pour évaluer la marge de variation possible dans le calcul théorique. Pour cette raison, nous avons effectué quatre séries de dix mesures chacune dans les mêmes conditions que pour les séries W et X avec 2,00 g et 5,00 g de charbon, pour nous permettre d'estimer la reproductibilité des courbes d'élution. (Fig. 3.31, 3.32, 3.33 et 3.34.) On constate que l'écart moyen Δt est d'environ 0,05 t; les courbes sortant de ce domaine proviennent d'échantillons dont la surface supérieure n'est pas exactement perpendiculaire au courant du gaz.

En conclusion on peut admettre que les hypothèses proposées plus haut sont justifiées et qu'elles reflètent la réalité à l'erreur expérimentale près. L'avantage de cette approche est qu'elle permet d'évaluer la courbe d'élution complète contrairement à la majorité des méthodes publiées [66] [88] ce qui nous semble un avantage considérable.

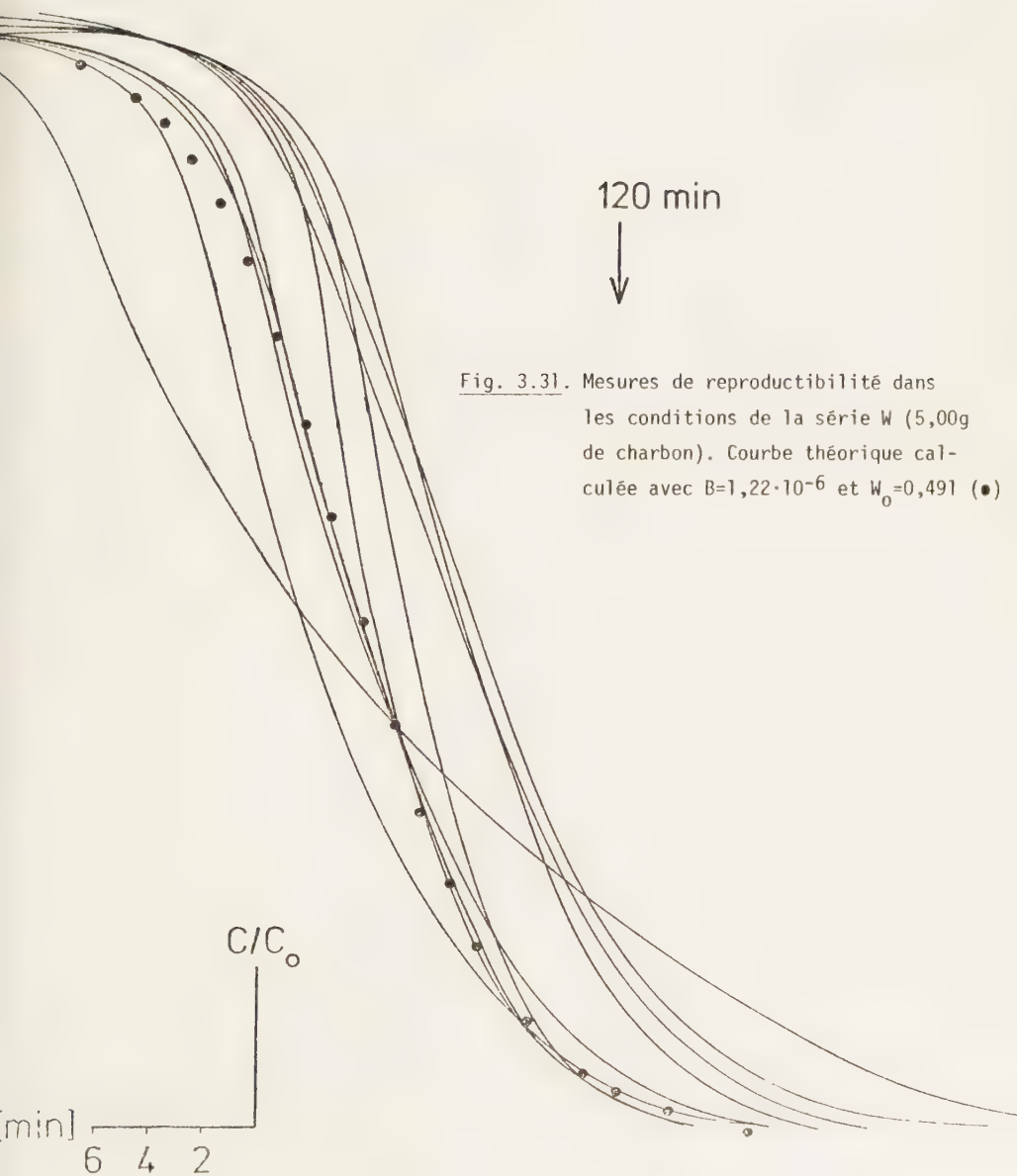
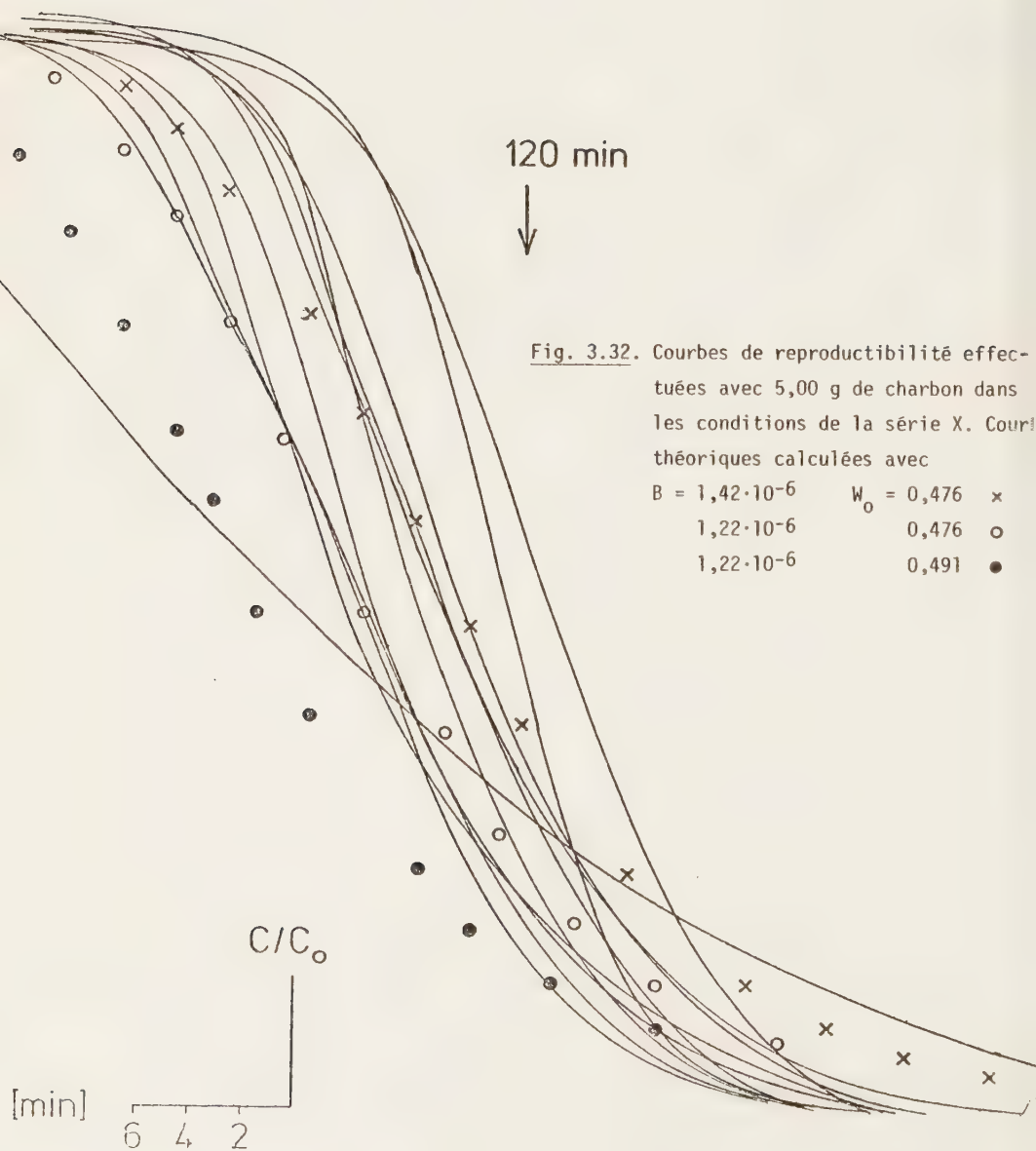


Fig. 3.31. Mesures de reproductibilité dans les conditions de la série W (5,00g de charbon). Courbe théorique calculée avec $B=1,22 \cdot 10^{-6}$ et $W_0=0,491$ (●)



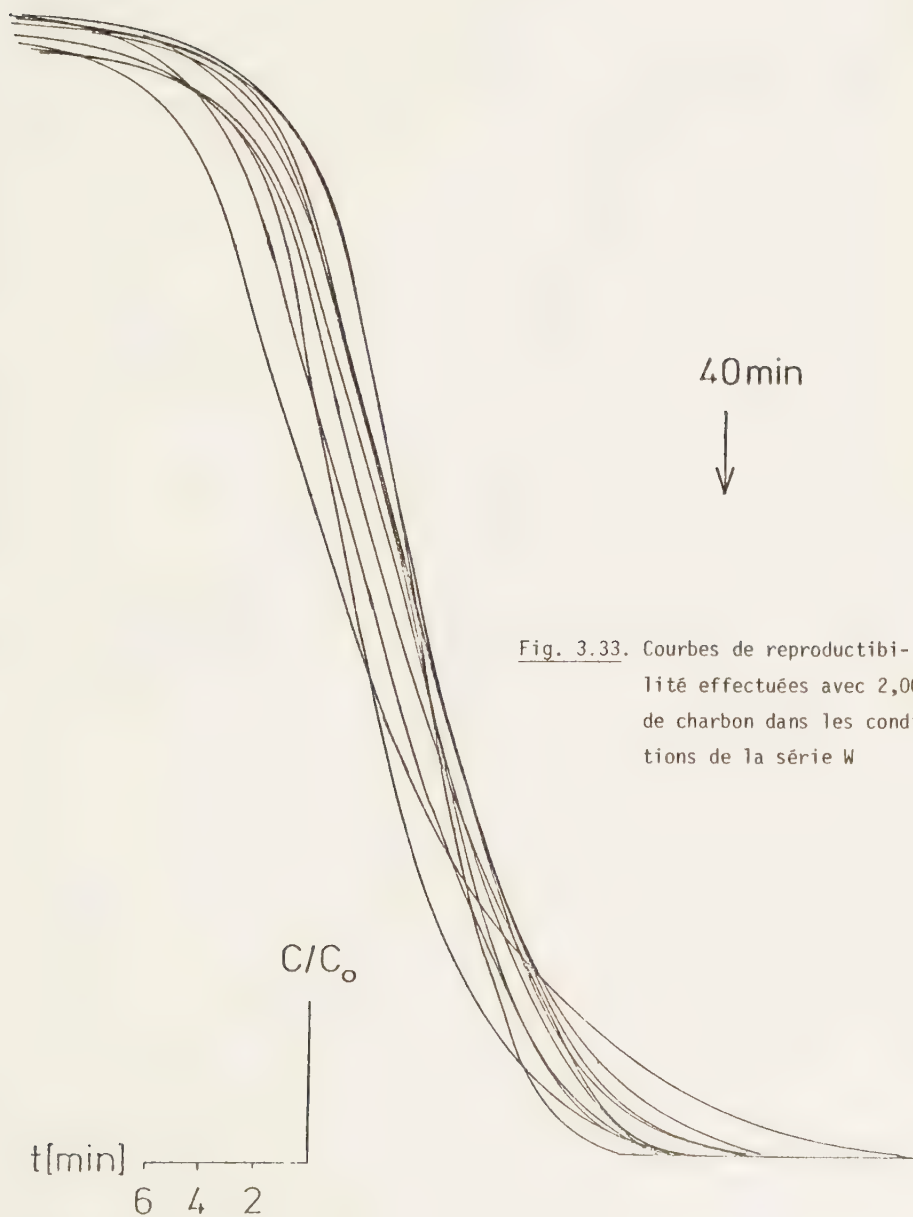
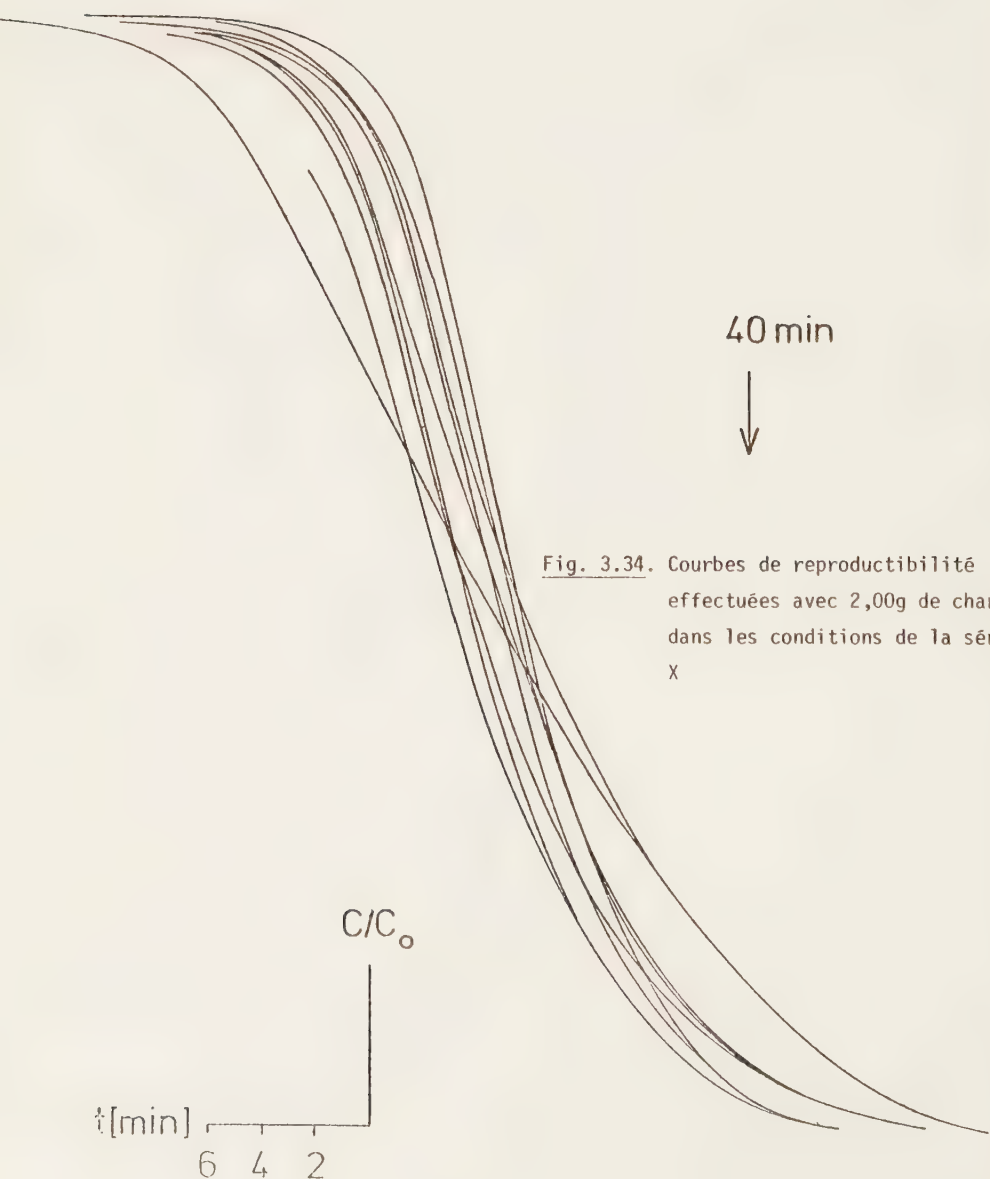


Fig. 3.33. Courbes de reproductibilité effectuées avec 2,00g de charbon dans les conditions de la série W



De plus, l'influence de l'adsorbat, de l'adsorbant et des paramètres géométriques se manifeste de manière distincte dans les équations utilisées. Cette circonstance permet d'aborder le problème général de manière plus flexible et par conséquent avec davantage de succès.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Ce travail, avant tout exploratoire, montre les complexités de l'adsorption physique par les charbons activés. Les résultats les plus intéressants ont été fournis par la chromatographie en phase gazeuse qui, combinée avec des expériences statiques en cours [76] ont montré l'existence d'une distribution de largeurs de pores qui engendre la non linéarité de l'équation de DUBININ - RADUSHKEVICH. Au moyen de méthodes simples, cette distribution peut être évaluée et donne une image réelle de la microporosité, conforme aux résultats de l'équation D-R généralisée.

Quant à l'analyse frontale, un modèle tenant compte de ce qui a été décrit précédemment a été mis au point; il inclut dans son principe les influences des différents paramètres inhérents au système dont l'interaction adsorbat-adsorbant et la cinétique d'adsorption.

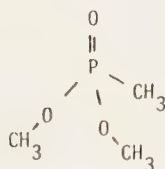
Les résultats de ce travail sont évidemment partiels, et différents travaux vont suivre pour compléter et affiner les méthodes de calcul pour un emploi encore plus général. Finalement il est à prévoir que l'application de la méthode de MORRISON et ROSS [87] devrait permettre de tirer des renseignements utiles sur la distribution des micropores, par l'interprétation de la distribution des énergies d'adsorption.

Ce domaine de recherche nous a passionné pendant plusieurs années et les nouvelles perspectives nous permettent d'espérer d'autres succès dans l'avenir.

ANNEXES

ANNEXE 1

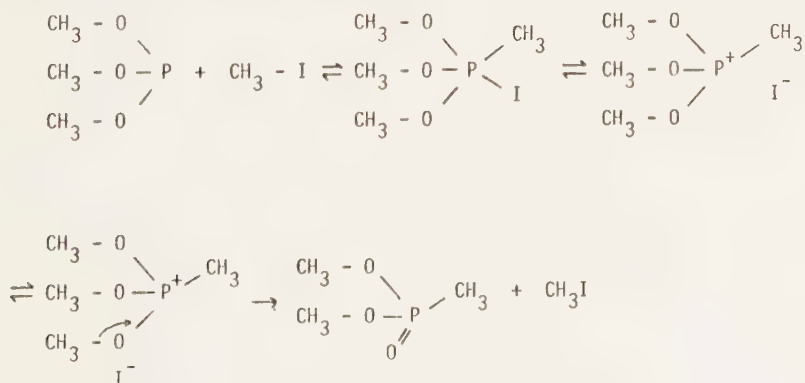
Synthèse du diméthylméthylphosphonate [89]



Equation:

	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	+	CH_3I		$\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$	+	CH_3I
g	803		85		803		85
moles	6,47		0,6		6,47		0,6
PM	124,08		141,9		124,08		141,9

Réaction - Réarrangement d'ARBUSOV



Mode opératoire

Dans un ballon tricol de deux litres muni d'un réfrigérant, d'une fermeture à mercure et d'un thermomètre, introduire 803 g de triméthylphosphite puis 85 g de iodure de méthyle. Chauffer prudemment le mélange jusqu'à ce que la réaction s'amorce. Celle-ci est très violente ainsi que le reflux. Enlever le bain chauffant et le remplacer par un bain de glace ou un bain à circulation. Après cinq minutes, la réaction se calme brusquement. Laisser se refroidir pendant une demi-heure et distiller.

Distillation du triméthylphosphite

Fraction	T_{eb} ($^{\circ}C$)	Pression
1	55 - 111	720 mmHg
2	111 - 112	
	n_D^{26} : 1,406	
	d_4^{26} : 1,046 [90]	

Distillation du diméthylméthylphosphonate

T_{eb}	Pression
70	14 mmHg
n_D^{26} : 1,4105 [90]	
d_4^{20} : 1,174	

ANNEXE 2

Constantes physiques employées dans le présent travail

Elles ont été tirées principalement des ouvrages suivants:

1) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen

Springer Verlag Berlin

2) International Critical Tables

McGraw-Hill, New York

3) Handbook of Chemistry and Physics CRS

Cleveland Ohio

ou de références particulières indiquées dans la bibliographie. Quelques valeurs proviennent de nos propres expériences.

N_2

P_M 28,016

$d_4^{77K} = 0,808 \text{ g/cm}^3$

$\beta = 0,33$

Xe

P_M 131,3

$\beta = 0,50$

$T_{cr} = 289,7 \text{ K}$

$P_{cr} = 44080 \text{ mmHg}$

$b = 51,05 \text{ cm}^3/\text{mole}$

$p_O (253K) = 19730 \text{ mmHg}$

$p_O (273K) = 31000 \text{ mmHg}$

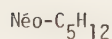
$v_m (273K) = 66,08 \text{ cm}^3/\text{mole}$



PM 44,01

$$p_0 (293\text{K}) = 36350 \text{ mmHg}$$

$$\beta = 0,46$$



PM 72,15

$$B (273\text{K}) = -1060 \pm 30 \text{ cm}^3 \quad \text{par extrapolation [94]}$$

$$B (253\text{K}) = -1400 \text{ cm}^3$$

$$\beta = 0,96$$

$$p_{\text{cr}} = 24016 \text{ mmHg}$$

$$T_{\text{cr}} = 433,7 \text{ K}$$

$$b = 138,4 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

Triméthylphosphate

PM 140,08

$$n_D^{20} = 1,397$$

$$T_{\text{eb}} = 351,6 \text{ K/11 mmHg}$$

$$p_0 (293\text{K}) = 0,613 \text{ mmHg}$$

Diméthylméthylphosphonate

Voir annexe I

$$p_0 (293\text{K}) = 0,663$$



PM 78,12

$$d_4^{20} = 0,8786 \text{ g/cm}^3$$

$$p_0 (293\text{K}) = 75,23 \text{ mmHg} \quad 91$$

$$\beta = 1$$

$$p_0 (290\text{K}) = 64,8 \text{ mmHg}$$



PM 98,96

 $p_0 \quad [92] \quad [93]$


PM 153,82

 $d_4^{20} = 1,594$

p_0	T [K]	p_0 [mmHg]	T [K]	p_0 [mmHg]
	252,65	9,70	262,65	18,10
	252,9	9,89	262,8	18,28
	253,0	9,97	263,2	18,69
	253,15	10,03	290,1	77,9
	253,1	10,01		
	253,2	10,07		
	253,25	10,10		
	253,7	10,39		



PM 119,38

p_0	T [K]	p_0 [mmHg]	T [K]	p_0 [mmHg]
	241,3	8,65	243,85	10,35
	241,65	8,84	243,1	9,76
	242,25	9,20	-242,6	9,41

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. A. GUGGENHEIM, "Thermodynamics" North Holland Amsterdam 1967
et "Applications of Statistical Mechanics" Clarendon Press
Oxford 1966
- [2] J.E. LENNARD-JONES, Proc. Royal Soc. A 106, 463 (1924)
- [3] D.H. YOUNG et A.D. CROWELL, "Physical Adsorption of Gases",
Butterworths London 1962
- [4] J.S. ROWLINSON, "Liquids and Liquid Mixtures", Butterworths
London 1969
- [5] A.D. CROWELL, "The Gas-Solid Interface", E.H. Flood Arnold
New York 1967
- [6] A.D. CROWELL et R.B. STELLE, J.Chem. Physics 34, 1347 (1961)
- [7] S. ROSS et J.P. OLIVIER, "On Physical Adsorption", Interscience
Publishers, New York 1964
- [8] D.H. EVERETT, Trans. Farad. Soc. 46, 453 (1950)
- [9] H.F. STOECKLI, "Introduction à la Thermodynamique Chimique",
Neuchâtel 1975
- [10] H.F. STOECKLI, Helv. 55, 101 (1972)
- [11] S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING et E. TELLER, J.Amer.Chem.
Soc. 62, 1723 (1940)
- [12] H.F. STOECKLI, "Adsorption Physique à l'Interface Gaz-Solide"
Neuchâtel 1976

- [13] S.J. GREGG et K.S.W. SING, Surface and Colloid Science. Specialist Report, John Wiley and Son (1976) vol. 9
- [14] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER, J.Amer.Chem.Soc. 60, 303 (1938)
- [15] R. DELLYES, Journal de Chimie Physique 60, 1008 (1963)
- [16] A.L. MCCLELLAN et H.F. HARNBERGER, J.colloid. Interface Sci. 23, 577 (1967)
- [17] S.J. GREGG et K.S.W. SING, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press London, 1967
- [18] G.F. CEROFOLINI, J.of Low.Temp.Phys. 23, 687 (1976)
- [19] V. PONEC, Z. KNOR, S. Cerny, "Adsorption on Solids", Butterworths London 1974
- [20] M.J. SPAARNAY, Surface Sci. 9, 100 (1968)
- [21] B. KINDL, R.A. PACHOWSKY, B.A. SPENCER et B.W. WOJCIECHOWSKI, J.Chem.Soc. Farad.Trans. 1, 69, 1162 (1973)
B.W. WOJCIECHOWSKI et D. KINDL, J.Chem.Soc. Farad.Trans. 1, 69, 1926 (1973)
- [22] G.F. CEROFOLINI, Surface Sci. 24, 391 (1971)
J. of Low Temp.Phys. 6, 473 (1972)
Thin Solid Films, 23, 129 (1974)
- [23] M.G. KAGANER, Dokl.Akad,Nauk SSSR, Ser.Khim. 251 (1957)
- [24] M.M. DUBININ, J.Colloid.Interface Sci. 23, 487 (1967)
- [25] B.C. LIPPENS et J.H. DE BOER, J.Catal. 4, 319 (1965)
- [26] M. SMISEK et S. CERNY, "Active Carbon", Elsevier Amsterdam 1970

- [27] N.S. GURFEIN, D.P. DOBYCHIN et L.S. KOPLIENKO, Zh.Fiz. Khim. 44, 741 (1970)
- [28] H.F. STOECKLI, Helv. 57, 2192, 2195 (1974)
- [29] D.H. EVERETT et J.C. POWL, J.Chem.Soc. Farad.Trans. I, 619 (1976)
- [30] M.M. DUBININ, "Chemistry and Physics of Carbon", édité par P.L. Walker, Marcel Dekker, New York (1966) Vol. 2
- [31] K.S.W. SING, Chem. & Ind. 829, 1967
Chem. & Ind. 1520, 1968
Surface Area Determination Proc. Int.Symp. 1969 Butterworths London 1970
- [32] S.R. MIKHAIL, S. BRUNAUER, E.E. BODOR, J. Colloid.Interface Sci. 26, 45 (1968)
- [33] M.M. DUBININ, J.Colloid. Interface Science 46, 351 (1974)
- [34] S.J. GREGG et J.F. LANGFORD, Trans.Farad.Soc. 65, 1394 (1969)
- [35] M.M. DUBININ et O. KADLEC, Carbon 13, 263 (1975)
- [36] M. POLANYI, Verh.Deut.Phys.Ges. 16, 1012 (1914), 18, 55 (1916)
- [37] M. POLANYI, Zeitschrift für Elektrochemie 26, 370 (1920)
- [38] M.M. DUBININ et L.V. RADUSHKEVICH, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, Ser. Khim 55, 327 (1947)
- [39] M.M. DUBININ et D.P. TIMOFEEV, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim. 55, 137 (1947)
- [40] M.M. DUBININ, Chem.Rews. 60, 235 (1960)

- [41] P.J. REUCROFT, W.H. SIMPSON, L.A. JONAS, J.Phys.Chem. 75 3526 (1971)
- [42] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, Zh. Fiz.Khim. 72, 319 (1950)
- [43] M.M. DUBININ, "Progress in Surface and Membrane Science", D.A. Cadenhead Academic Press London 1975
- [44] K.M. NIKOLAEV et M.M. DUBININ, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser.Khim. 1165 (1958)
- [45] T.I. IZOTOVA et M.M. DUBININ, Zh.Fiz.Khim 39, 2796 (1965)
- [46] M.M. DUBININ et G.M. PLAVNIK, Carbon 6, 183 (1968)
- [47] M.M. DUBININ, Quart.Rev. 9, 101 (1955) et "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York, Vol. 2 (1966)
- [48] M.M. DUBININ et E.D. ZAVERINA, Zh.Fiz.Khim. 23, 1129 (1949)
- [49] H.F. STOECKLI, Chimia 28, 727 (1974)
- [50] B. PARLITZ, K.H. SCHNABEL, A.I. SAKHAROV, G.M. PLAVNIK et M.M. DUBININ, Z.anorg.allg.Chem. 389, 43 (1972)
- [51] H.F. STOECKLI et J.P. HOURIET, Carbon 14, 253 (1976)
- [52] H.F. STOECKLI, J.Colloid Interface Sci. 59, 184 (1977)
- [53] W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER et R.P. SONI, "Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics", Springer Verlag, Heidelberg 1966
- [54] M. ABRAMOVITZ et I.A. STEGUN "Handbook of Mathematical Functions", Dover, New York 1965
- [55] U. HUBER et H.F. STOECKLI, J.Colloid Interface Science (soumis)

- [56] M.M. DUBININ et V.A. ASTAKHOV, *Izv.Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim.* 1, 5, 11 (1971)
- [57] A.L. MYERS, *Ind.Eng.Chem.* 60, 5, 45 (1968)
- [58] B.P. BERING, V.V. SERPINSKII et S.I. SURINOVA, *Dokl. Akad.Nauk. SSSR* 153, 129 (1963) et *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser.Khim.* 5, 769 (1965)
- [59] W.K. LEWIS, E.R. GILLILAND, B. CHERTOW et W.P. CADOGAN, *Ind. Eng. Chem.* 42, 1326 (1950)
- [60] B. LAMBERT et D.H.P. PEEL, *Proc.Royal Soc. A* 144, 205 (1934)
- [61] A.T. JAMES et A.J. MARTIN, *Biochem. J.* 50, 679 (1952)
- [62] W.A. STEELE et G.D. HALSEY, *J.Chem.Phys.* 22, 979 (1954)
- [63] J.A. BARKER et D.H. EVERETT, *Trans.Farad.Soc.* 58, 1608 (1962)
- [64] A.V. KISELEV et Y.Y. YASHIN, "La Chromatographie Gaz-Solide" Masson Paris 1969
- [65] R.S. HANSEN, J.A. MURPHY et T.C. MCGEE, *Trans.Farad.Soc.* 60, 597 (1964)
- [66] L.A. JONAS, Thèse, Université de Maryland (1970)
- [67] U. HUBER, Rapport interne
- [68] R.F. BARROW, C.J. DANBY, J.G. DAVOUD, C.N. HINSHELWOOD et L.A. K. STAVELEY, *J.Chem.Soc.* 401 (1947)
- [69] G. BOHART et E. ADAMS, *J.Amer.Chem.Soc.* 42, 523 (1920)
- [70] I.M. KLOTZ, *Che. Rev.* 39, 241 (1946)
- [71] E. CREMER et H. HUBER, *Angew.Chem.* 73 461 (1961)

- [72] G. VUILLE, Travail de diplôme, Neuchâtel 1974
- [73] M.M. DUBININ et G.M. PLAVNIK, *Izv.Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim.* 628 (1966)
M.M. DUBININ et G.M. PLAVNIK, *Dokl.Akad.Nauk. SSSR*, 182
1114 (1968)
- [74] B.E. WARREN, *Physical Reviews* 59, 693 (1941)
- [75] A. GUINIER "Théorie et Technique de la Radiocristallographie"
Dunod Paris 1964
- [76] J.P. HOURIET, Thèse en cours, Neuchâtel
- [77] A. OBERLIN et G. TERRIERE, *C.R. Acad.Sci.Paris*, C 275, 649 (1972)
A. OBERLIN, G. TERRIERE et J.L. BOULMIER, *Tonso* 80, 29 (1975)
A. OBERLIN et G. TERRIERE, *Carbon* 13, 367 (1975)
- [78] J.R. DACEY et D.G. THOMAS, *Trans.Farad.Soc.* 50, 740 (1954)
J.E. METCALFE, M. KAWAHATA et P.L. WALKER Jr., *Fuel* 42, 233 (1963)
E. FITZER et J. KALKA, *Carbon* 10, 173 (1972)
- [79] M.A. ALARIO-FRANCO et K.S.W. SING, *An.Quim.* 71, 296 (1975)
- [80] E.A. BOUCHER et D.H. EVERETT, *Trans.Farad.Soc.* 67, 2720 (1971)
- [81] *Handbook of Chemistry and Physics* C.R.C. Cleveland Ohio
- [82] LANDOLT-BORNSTEIN, Springer Verlag, Berlin
- [83] H.E. THOMAS, Ph.D. Thesis, Bristol 1969
- [84] T. EDMONDS, Ph.D. Thesis, Bristol 1964
- [85] J.R. SAMS, G. CONSTABARIS et G.D. HALSEY, *J.Phys.Chem.* 64,
1689 (1960) et 65, 367 (1961)

- [86] A.E. PERRET et H.F. STOECKLI, *Helv.* 58, 2318 (1975)
- [87] I.D. MORRISON et S. ROSS, *Surface Science* 39, 21 (1973)
S. ROSS et I.D. MORRISON, *Surface Science* 52, 103 (1975)
- [88] M.M. DUBININ, K.M. NIKOLAEV, N.S. POLYAKOV et L.I. PETROVA
Izv.Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim. 9, 1882 (1969) et 6, 1265 (1972)
P.P. ZOLOTAREV, M.M. DUBININ, K.M. NIKOLAEV, N.S. POLYAKOV et
L.V. RADUSHKEVICH, *Izv.Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim.* 7, 1484 (1972)
M.M. DUBININ, P.P. ZOLOTAREV, K.M. NIKOLAEV, N.S. POLYAKOV, L.I.
PETROVA et L.V. RADUSHKEVICH, *Izv. Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim.* 2
293 (1973)
- [89] S.R. LANDAUER et H.N. RYDON, *J.Chem.Soc.* 2224 (1953)
- [90] M. KOSOLAPOFF, *J.Chem.Soc.* 2964 (1955)
- [91] G. MILAZZO, *Ann.Quim. (Rome)* 46, 1105 (1956)
- [92] C. FIFE, *Ind.Eng.Chem.* 22, 5130 (1930)
- [93] R. PEARCE et D. PETERS, *J.Phys.Chem.* 33, 871 (1929)
- [94] J.H. DYMOND et E. B. SMITH, "The Virial Coefficients of Gases"
Clarendon Press Oxford 1969

252. The Gas-Solid Interface

Physical Adsorption of Simple Molecules in Slot-Like Micropores

by André Perret and Fritz Stoeckli ¹⁾

Institut de Chimie de l'Université, 2000 Neuchâtel, Suisse

(30. IX. 75)

Summary. Adsorption potentials of simple molecules on various active carbons have been calculated directly from GSC. measurements, by using the procedure of *Hansen et al.* The model of slot-like micropores developed earlier, and based on a 3-9 adsorption potential, leads to consistent results. It reveals the existence of micropores having widths between 6.5 and 7.5 Å, in agreement with other methods.

1. Introduction. – A method has recently been proposed for the calculation of pore-widths in active carbons, from the adsorption potentials of simple molecules [1]. It was found, by comparison with adsorption on graphitized carbon blacks, that the width of slot-like micropores was between 5 and 8 Å, in agreement with X-ray determinations [2]. In the present paper, we wish to report further results and refinements which lead to more accurate values, for different types of active carbons.

Previously, the adsorption potentials Φ_0 were calculated from the limiting heats of adsorption Q_0^{st} , which involve a correction for the changes in translational and vibrational degrees of freedom on adsorption. In the present investigation, we used the treatment of *Hansen & al.* [3], also applied more recently by *Boucher & Everett* [4]. The method is based on the virial approach to adsorption [5], and on the fact that the net retention volume of GSC, (V_R), can be equated to the so-called excess volume of the high temperature adsorption theory [3] [4] [6]. In the case of a continuous and flat solid, the adsorption potential $\Phi(Z)$ takes the form [1] [4]

$$\Phi(Z) = -a/Z^3 + b/Z^9 \quad (1)$$

where a and b are constants depending on the gas and the solid. Potential (1) can be used for the single surface (graphitized carbon blacks, for example) and for slit-shaped pores of the same material [1]. With the 3-9 potential (1), the excess volume can be written in the form [3] [4]

$$\ln(V_R/T^{1/2}) = \ln A Z'_0 (2\pi k/27 \epsilon^*)^{1/2} - \epsilon^*/kT - 0.8102 kT/\epsilon^* + 1.1733 (kT/\epsilon^*)^2 + \dots \quad (2)$$

A is a surface area (m^2/g), and ϵ^* is the minimum of the adsorption potential, which occurs at the distance Z'_0 from the wall of the pore. It is equal to $-\Phi_0$, since the adsorption energy is a negative quantity and ϵ^* is positive.

With eq(2) it is therefore possible to obtain directly the minimum of the adsorption potential. The limiting heat of adsorption, on the other hand, can be obtained from a plot of $\ln(V_R/T)$ against $1/T$ [4]. The difference between Q^{st} and Φ_0 is equal

¹⁾ Author, to whom communications should be sent.

to $RT/2$ for mobile adsorption [4], and in the present investigation it was found to be slightly smaller.

2. Experimental. – The experiments were carried out in a *Perkin-Elmer* chromatograph of type F-11 (hot wire detector), with helium as carrier gas. The steel column (diameter 0.6 cm and length 15 cm) was packed with 3–4 g of activated carbon as supplied (grains of 1–2 mm), and the same procedure was followed for all the samples. The solids were outgassed for 24 h near 400° , with a flow rate of 100 ml/min. The retention volumes of the various gases (Ar, Kr, Xe, N_2 , CH_4) were determined at intervals of $20\text{--}30^\circ$ in the range of $50\text{--}400^\circ$ approximately. Samples of 0.05 cm^3 STP were used, with Neon as a marker gas. This gas was found to have the same retention time in helium, as helium in nitrogen under the same conditions. The flow rate of the carrier gas (measured at the exit of the column) was always kept at 5 ml/min, and the correction of *Martin & James* for the pressure drop across the column was equal to unity.

The samples were activated carbons of mineral and vegetable origin, with micropore volumes W_0 between 0.4 and $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$. A carbon molecular sieve (M-5), with $W_0 = 0.30\text{ cm}^3/\text{g}$ and with a majority of pores in the range of $5\text{--}6\text{ \AA}$, was also investigated. All the gases, supplied by *Air Liquide SA*, had a stated purity of 99.9% at least.

3. Results and discussion. – The values of Φ_{0A} for the various active carbons, derived from eq(2), are given in the table. The results of *Hansen & al.* [3] and *Boucher & Everett* [4] (Columbia L and coconut shell carbons, respectively) are also given for comparison. These values were compared with the corresponding adsorption potential minima Φ_{0G} of the gases on standard graphitized carbon blacks quoted by *Everett* [7]. They also correspond to the 3–9 potential (1).

As shown earlier [1], the ratio Φ_{0A}/Φ_{0G} is a function of L/Z_0 , where L represents the width of the slot-like pore and Z_0 is the equilibrium distance for the adsorption on the flat single surface. From our tabulated values, and from the distances Z_0 of the different gases [3] [4], it is possible to calculate L . The table shows that all the results are consistent, and they are mostly in the range of $6.5\text{--}7.5\text{ \AA}$ for the simple molecules considered here. These results also agree with investigations of *Everett* [8] on other active carbons, when the 3–9 potential is used. We also investigated two impregnated carbons, which gave the same range of pore-widths.

The quantity A in eq(2) should represent the surface area of the solid, but it is generally found that it is smaller than the corresponding B.E.T. value [4]. It also depends on the nature of the gas and on the method of calculation used [5]. One other reason, however, may be the fact that eq(2) implies a type of pore which is not necessarily representative for the whole solid, except for the case of a very narrow pore-size distribution. It has also been pointed out [7] that even for very homogeneous surfaces, there are still uncertainties in the calculation of the surface area from *Henry's law*.

The pore-widths of $6.5\text{--}7.5\text{ \AA}$ found from GSC. measurements correspond to the slots in which the adsorption potential is the highest, for the molecules considered. This value does not have to coincide with the maximum of the real pore-size distribution in the solid. (For larger molecular probes, such as SF_6 for example, one may expect larger values of L from the present method, which is based on the limiting adsorption potentials).

It must also be pointed out, that mathematically the model which has been used here, also allows in all cases a solution $L \simeq 5.5\text{ \AA}$. This is due to the fact that the

Table. Adsorption of simple gases by various active carbons. Calculated pore-widths L .

Gas	$-\Phi_{0A}/(\text{kJ mol}^{-1})$	Φ_{0A}/Φ_{0G}	L/Z_0	$L/\text{\AA}$
Columbia L [3]				
Ar	15.98	1.67	2.30	6.72
N ₂	17.56	1.78	2.24	6.80
CH ₄	21.39	1.73	2.26	7.00
Activated coconut shell [4]				
Ar	16.14	1.68	2.30	6.72
Kr	21.15	1.77	2.24	6.72
Xe	31.57	1.98	2.04	6.49
N ₂	17.03	1.73	2.26	6.87
CH ₄	21.31	1.72	2.26	7.00
U–O 2 (mineral origin)				
Kr	18.25	1.52	2.44	7.32
Xe	25.21	1.58	2.38	7.56
N ₂	14.21	1.44	2.50	7.60
CH ₄	18.21	1.47	2.48	7.68
F–O 2 (coconut shell)				
Ar	13.04	1.36	2.60	7.60
N ₂	13.82	1.40	2.55	7.75
CH ₄	18.18	1.47	2.48	7.68
C–O 2 (mineral origin)				
Kr	17.54	1.46	2.49	7.47
Xe	24.48	1.53	2.42	7.69
N ₂	14.45	1.47	2.48	7.53
CH ₄	17.79	1.44	2.53	7.81
M-5 (molecular sieve carbon)				
Ar	16.59	1.73	2.27	6.62
Kr	20.95	1.75	2.26	6.78
Xe	28.87	1.81	2.22	7.05
N ₂	17.35	1.76	2.25	6.84
CH ₄	21.15	1.74	2.28	7.06

function Φ_{0A}/Φ_{0G} also decreases (very rapidly) for $L < 2Z_0$. Pores of 5.5 Å may be present in the solids under investigation, but it is likely that they are really dominant only for active carbons like M-5 or of the 'Saran' type which have small structural constants B in the *Dubinin-Radushkevich* equation [9]. In the case of sample M-5, it was found independently that there also exists a system of pores in the range of 6–7 Å, which is probably located behind the main system of 5 Å. The results of the table are therefore not surprising.

As shown previously [1], the use of a 4–10 adsorption potential leads to pore-widths which are about 10% larger, and is not possible to decide between the two sets of results. On the other hand, the model of *Gurfel et al.* [10], for cylindrical pores, leads to radii which are in the region of 4–5 Å. Structural considerations and molecular-sieve effects observed with molecules of different sizes and shapes [11] tend to favour the model of slot-like micropores.

Acknowledgements are due to Professor *D. H. Everett* (University of Bristol) for a useful exchange of informations.

REFERENCES

- [1] *H. F. Stoeckli*, *Helv.* **57**, 2192 (1974).
 - [2] *M. M. Dubinin* & *G. M. Plavnik*, *Carbon* **6**, 183 (1968).
 - [3] *R. S. Hansen*, *J. A. Murphy* & *T. C. McGee*, *Trans. Farad. Soc.* **60**, 597 (1964).
 - [4] *E. A. Boucher* & *D. H. Everett*, *Trans. Farad. Soc.* **67**, 2720 (1971).
 - [5] *J. A. Barker* & *D. H. Everett*, *Trans. Farad. Soc.* **58**, 1608 (1962).
 - [6] *W. A. Steele* & *G. D. Halsey*, *J. chem. Physics* **22**, 979 (1954).
 - [7] *D. H. Everett* in 'Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination (Bristol 1969)', Butterworth, London 1970, p. 186.
 - [8] *D. H. Everett* & *J. C. Powl*, *J. chem. Soc. Faraday Trans. II* **71** (1975) (in press).
 - [9] *M. M. Dubinin*, *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 487 (1967).
 - [10] *N. S. Gurfein*, *D. P. Dobyshin* & *L. S. Koplienko*, *Ž. fiz. Chim.* **44**, 741 (1970).
 - [11] *E. Fitzer* & *J. Kalka*, *Carbon* **10**, 173 (1972); *J. R. Dacey* & *D. J. Thomas*, *Trans. Farad. Soc.* **50**, 740 (1954).
-

